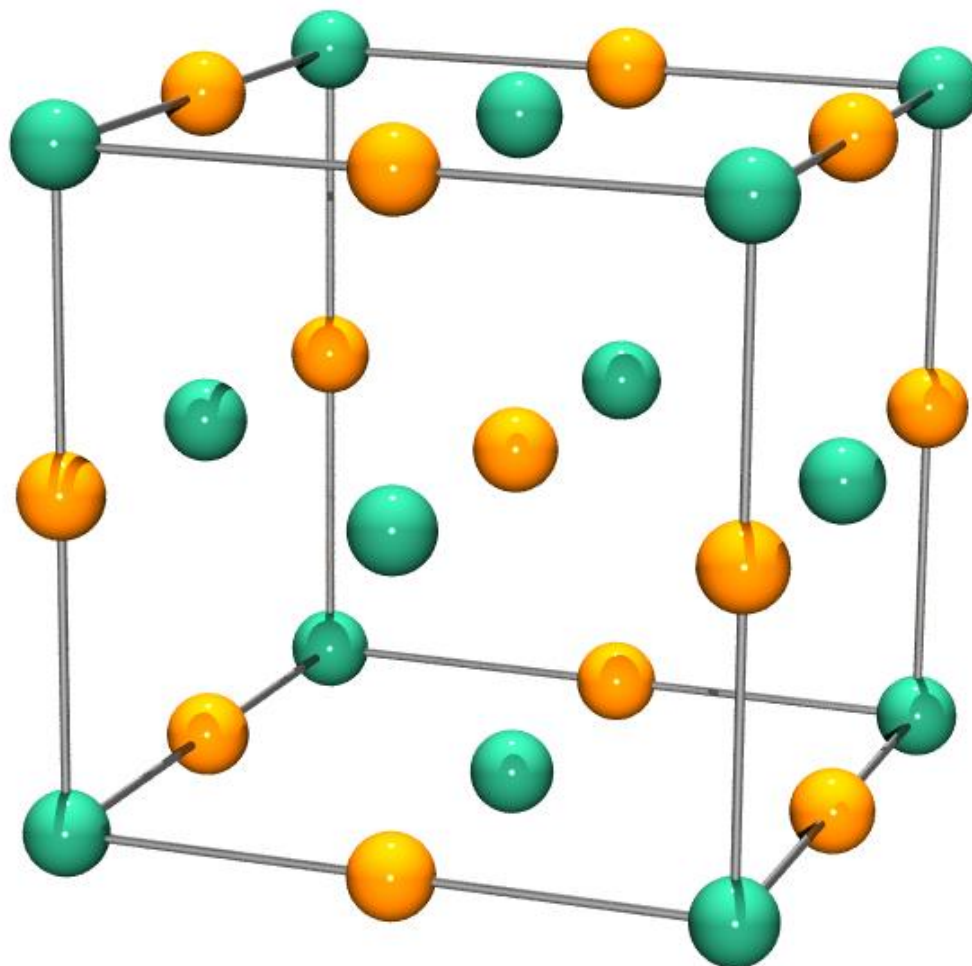


# Caracterización óptica y estructural de películas delgadas de $\text{TiO}_x$ con impurezas de Zn y V



Cristian Adolfo Solano Mazo



Universidad del Norte  
División de Ciencias Básicas  
Maestría en Física Aplicada  
Barranquilla – Colombia

2016

# Caracterización óptica y estructural de películas delgadas de $\text{TiO}_x$ con impurezas de Zn y V

Cristian Adolfo Solano Mazo

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de  
Magister en Física Aplicada

Tutor:

Dr. Julio Mass Varela

Grupo de Física Aplicada

Universidad del Norte

Universidad del Norte

División de Ciencias Básicas

Maestría en Física Aplicada

Barranquilla Colombia

2016

*A mi familia...*

## Nota de Aceptación

El trabajo de grado titulado: “Caracterización óptica y estructural de películas delgadas de  $\text{TiO}_x$  con impurezas de Zn y V”, presentado por el estudiante Cristian Adolfo Solano Mazo como requisito parcial para optar al título de Magister en Física Aplicada, fue evaluado y calificado por:

---

Director

---

Evaluador

---

Evaluador

## Agradecimientos

Inicialmente agradezco a Dios por haberme dado la oportunidad de culminar mis estudios de Maestría en Física y por mantenerme siempre al frente ante las dificultades que se presentan en la vida para lograr llegar a la meta que nos proponemos.

Agradezco a mi director de tesis el Dr Julio Mass Varela por orientarme en este proceso y ser gran soporte para la investigación de este trabajo.

De igual manera agradezco al Dr Amner Muñoz por brindarnos su espacio en el laboratorio al inicio de esta investigación y por su gran aporte en la asesoría para la síntesis de las muestras.

Agradezco al Dr Humberto Gomez por el apoyo desde el inicio de mis estudios de Maestría y a su colaboración en la compra de algunos reactivos utilizados los en el trabajo los cuales fueron de vital importancia para el desarrollo de la investigación.

A mi familia por apoyarme en ese proceso, a mi esposa e hijos quienes son el motor de paciencia, constancia y esmero de que querer cumplir las metas propuestas.

Gracias...

*El genio se hace con 1% de talento y 99% de trabajo*

*Albert Einstein (1879 – 1955)*

# Índice general

|   | Pag       |
|---|-----------|
| Resumen .....   | xi        |
| <i>INTRODUCCIÓN</i> .....   | <i>1</i>  |
| Referencias .....   | 3         |
| <i>CAPÍTULO 1</i> .....   | <i>5</i>  |
| Conceptos fundamentales.....  | 5         |
| 1.1 Semiconductores .....   | 5         |
| 1.2 Teoría de bandas.....   | 6         |
| 1.2.1 Semiconductores intrínsecos .....   | 10        |
| 1.2.2 Semiconductores extrínsecos .....   | 11        |
| 1.3 Semiconductores II-VI.....  | 13        |
| 1.4 Banda prohibida en transiciones directas e indirectas.....                        | 14        |
| 1.5 Coeficientes ópticos.....   | 17        |
| 1.6 Constantes dieléctricas .....   | 20        |
| 1.7 Conductividad óptica .....  | 21        |
| Referencias .....   | 24        |
| <i>CAPÍTULO 2</i> .....   | <i>26</i> |
| Caracterización de películas delgadas de TiO .....                                    | 26        |
| 2.1 Caracterización estructural y óptica de TiO.....                                  | 26        |
| 2.1.1 Caracterización estructural de TiO.....   | 26        |
| 2.1.2 Caracterización óptica de TiO .....   | 29        |
| Referencias .....   | 37        |
| <i>CAPÍTULO 3</i> .....   | <i>39</i> |
| Síntesis y crecimiento de películas delgadas del sistema TiO <sub>x</sub> -Zn-V ..... | 39        |
| 3.1 Método de sol gel. ....   | 39        |
| 3.1.1 Etapas del proceso sol gel. ....  | 40        |

|  |           |
|--|-----------|
| 3.2 Reacciones químicas para la formación de óxidos en el sistema $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$ ..... | 42        |
| 3.3 Metodología de la síntesis y crecimiento del sistema $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$ . ....         | 44        |
| Referencias .....  | 47        |
| <i>CAPÍTULO 4</i> .....  | <i>49</i> |
| Técnicas de Caracterización .....  | 49        |
| 4.1 Difracción de rayos X .....  | 49        |
| 4.2 Fluorescencia de rayos X por longitud de onda dispersiva (WDXRF) .....                         | 52        |
| 4.3 Espectroscopia de ultravioleta visible (UV-Vis) .....  | 55        |
| <i>CAPÍTULO 5</i> .....  | <i>60</i> |
| Resultados y discusión.....  | 60        |
| 5.1 Análisis estructural de películas delgadas del sistema $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$ .....        | 60        |
| 5.2 Análisis óptico de películas delgadas del sistema $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$ . ....            | 62        |
| Referencias .....  | 73        |
| <i>CONCLUSIONES</i> .....  | <i>75</i> |
| Perspectivas a futuro .....  | 77        |



## Índice de figuras

---

|  | Pag |
|--|-----|
| <b>Figura 1.1.</b> Representación esquemática de la energía de los electrones en función de la separación interatómica para un agregado de 12 átomos ( $N=12$ ). Al aproximarse a distancias muy pequeñas cada uno de los niveles de energía 1s y 2s de los átomos se dividen para formar una banda de energía electrónica que consiste en 12 estados.....   | 7   |
| <b>Figura 1.2.</b> (a) Representación convencional de la estructura de bandas de energía de los materiales sólidos en la separación interatómica de equilibrio. (b) Energía de los electrones frente a la separación interatómica para un grupo de átomos ilustrando cómo se forma la estructura de bandas de energía de equilibrio en (a) .....   | 8   |
| <b>Figura 1.3.</b> Posibles estructuras de bandas en los sólidos a 0 K. (a) Estructura de bandas encontrada en metales como el cobre, en la cual existen estados electrónicos por encima y adyacentes a los estados llenos en la misma banda. (b) Estructuras de bandas de metales como el magnesio, en el cual se produce un solapamiento entre la banda de valencia llena y una de conducción vacía. (c) Estructuras de bandas características de los aisladores; la banda de valencia está llena y está separada de la banda de conducción vacía por un intervalo prohibido de energía relativamente alta ( $> 2$ eV). (d) Estructura de bandas encontrada en los semiconductores, la cual es la misma que para los aisladores excepto que el intervalo prohibido de energía es muy estrecho ( $< 2$ eV)..... | 9   |
| <b>Figura 1.4.</b> Estructura cristalina de un semiconductor intrínseco, compuesta solamente de átomos de Silicio .....  | 10  |
| <b>Figura 1.5.</b> Proceso de recombinación.....   | 11  |
| <b>Figura 1.6.</b> Estructuras de bandas de un semiconductor con impurezas tipo n.....   | 12  |
| <b>Figura 1.7.</b> Estructuras de bandas de un semiconductor con impurezas tipo p.....   | 12  |
| <b>Figura 1.8.</b> Aplicación de compuestos de ancho de banda prohibida II-VI.....   | 13  |
| <b>Figura 1.9.</b> Absorción de un fotón por transición de banda directa.....  | 14  |
| <b>Figura 1.10.</b> Absorción de un fotón por transición de banda indirecta.....   | 15  |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 1.11.</b> Cálculo del gap de una película delgada de ZnO a partir del coeficiente de Absorción $\alpha$ para el caso de una transición directa permitida.....         | 16 |
| <b>Figura 2.1.</b> Patrones de difracción de rayos X de películas delgadas de TiO calcinadas a 550 °C. ....   | 27 |
| <b>Figura 2.2.</b> Patrones de difracción de rayos X de películas delgadas de TiO <sub>x</sub> como función de la presión parcial de oxígeno. ....                              | 27 |
| <b>Figura 2.3.</b> Espectros de difracción de rayos X depositadas y calcinada (300, 400 y 520 °C) de películas delgadas de TiO. ....  | 28 |
| <b>Figura 2.4.</b> Espectro de transmisión de películas delgadas de TiO calcinadas (300, 400 y 520 °C) .....  | 29 |
| <b>Figura 2.5.</b> Gráfica de $\alpha$ vs $h\nu$ de películas delgadas de TiO calcinadas (300, 400 y 520 °C)....  | 30 |
| <b>Figura 2.6.</b> Gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ de películas delgadas de TiO calcinadas (300, 400 y 520 °C) .....   | 30 |
| <b>Figura 2.7.</b> Distribución espectral de transmitancia T ( $\lambda$ ) y reflectancia R ( $\lambda$ ) de películas delgadas de TiO para espesores de 50, 500 y 1000 nm..... | 31 |
| <b>Figura 2.8.</b> Dependencia del índice de refracción n con la longitud de onda $\lambda$ de la película delgada de TiO.....  | 31 |
| <b>Figura 2.9.</b> Dependencia de la constante de atenuación k con la longitud de onda $\lambda$ de la película delgada de TiO.....   | 32 |
| <b>Figura 2.10.</b> Dependencia de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ de películas delgadas de TiO.....  | 32 |
| <b>Figura 2.11.</b> Gráfica de $(n^2 - 1)^{-1}$ vs $(h\nu)^2$ de películas delgadas de TiO.....   | 33 |
| <b>Figura 2.12.</b> Dependencia de la conductividad óptica con la energía del fotón para películas delgadas de TiO.....   | 34 |
| <b>Figura 2.13.</b> Reflectividad de películas delgadas de TiO <sub>x</sub> .....   | 34 |
| <b>Figura 2.14.</b> Conductividad óptica de películas delgadas de TiO <sub>x</sub> .....  | 35 |
| <b>Figura 2.15.</b> a) Patrones de difracción de rayos X secado a 80 °C. b) patrones de TEM SAD en nanocristales de TiO.....  | 36 |
| <b>Figura 3.1.</b> Ruta química seguida por la técnica de sol gel.....  | 40 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 3.2.</b> Gel formado para las diferentes proporciones de la serie $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$ .....  | 45 |
| <b>Figura 3.3.</b> Boceto esquemático del mecanismo de crecimiento del proceso de auto-plantilla.....   | 45 |
| <b>Figura 3.4.</b> a) Montaje experimental para la preparación de sol gel, b) equipo de spin coating para deposición de las películas delgadas.....   | 46 |
| <b>Figura 3.5.</b> a) Imagen de EDX tomada a 1000X, b) Imagen de EDX tomada a 4000X para $\text{TiO}_x\text{-Zn}$ .....   | 46 |
| <b>Figura 4.1.</b> Esquema de la construcción de Bragg para explicar la reflexión de los rayos X de un cristal. Se muestran reflexiones a partir de dos planos atómicos adyacentes. Se supone, como en la óptica estándar, que el ángulo de incidencia, es igual al de reflexión. (Nótese, sin embargo, que el ángulo $\theta$ se mide desde el plano reflectante, no de la normal al plano)..... | 50 |
| <b>Figura 4.2.</b> Esquema de un difractómetro de rayos X con configuración geométrica de ha paralelo.....  | 51 |
| <b>Figura 4.3.</b> Esquema del espectrofotómetro de WDXRF.....  | 54 |
| <b>Figura 4.4.</b> Esfera integradora.....  | 57 |
| <b>Figura 5.1.</b> Difractogramas del sistema $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$ , para $\beta = 0\%$ , $5\%$ y $10\%$ en porcentaje molar.....   | 62 |
| <b>Figura 5.2.</b> Distribución espectral de transmitancia de películas delgadas de $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$ , para $\beta = 0\%$ , $5\%$ y $10\%$ .....  | 64 |
| <b>Figura 5.3.</b> Coeficiente de absorción $\alpha$ vs la energía del fotón $h\nu$ del sistema de películas delgadas de $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$ , para $\beta = 0\%$ , $5\%$ y $10\%$ .....   | 65 |
| <b>Figura 5.4.</b> Variación de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ de películas delgadas del sistema $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$ , para $\beta = 0\%$ , $5\%$ y $10\%$ .....  | 66 |
| <b>Figura 5.5.</b> Variación de a) $K$ vs $\lambda$ y b) $K$ vs $h\nu$ de películas delgadas del sistema $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$ , para $\beta = 0\%$ , $5\%$ y $10\%$ .....   | 67 |
| <b>Figura 5.6.</b> Variación de a) $n$ vs $\lambda$ y b) $n$ vs $h\nu$ de películas delgadas del sistema $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$ , para $\beta = 0\%$ , $5\%$ y $10\%$ .....   | 68 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 5.7.</b> Gráfica de $(n^2 - 1)^{-1}$ vs $(hv)^2$ para películas delgadas de $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$ , para $\beta = 0\%$ , $5\%$ y $10\%$ .....   | 70 |
| <b>Figura 5.8.</b> Gráfica de $\epsilon'$ y $\epsilon''$ como una función de $h\nu$ para las películas delgadas de $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$ , para $\beta = 0\%$ , $5\%$ y $10\%$ .....            | 71 |
| <b>Figura 5.9.</b> Dependencia de la conductividad óptica $\sigma$ con la energía del fotón $h\nu$ para películas delgadas de $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$ , para $\beta = 0\%$ , $5\%$ y $10\%$ ..... | 72 |

## Índice de tablas

---

|  | Pag |
|--|-----|
| Tabla 1. Cantidades en pesos del sistema $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$ .....                      | 44  |
| Tabla 2. Elementos detectados en el sistema $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$ por fluorescencia. .... | 62  |
| Tabla 3. Constantes ópticas del sistema $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$ . ....                      | 70  |

# Caracterización óptica y estructural de películas delgadas de $\text{TiO}_x$ con impurezas de Zn y V

## Resumen

En el presente trabajo se sintetizaron muestras por el método de sol gel para la preparación de películas delgadas del sistema  $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$  depositadas por rotación sobre sustrato de vidrio. Las muestras fueron caracterizadas por la técnica de difracción de rayos X (DRX) con ángulo rasante para el análisis estructural e identificación de las fases cristalinas y/o amorfa por espectrofotómetro de ultravioleta visible para análisis de las propiedades ópticas y eléctricas de las películas delgadas sintetizadas.

Mediante los difractogramas de rayos X (DRX), se identificó la fase de  $\text{TiO}_x\text{-Zn}$  con plano cristalográfico (200) y posición angular  $\theta$ - $2\theta$  de  $42.38^\circ$  como fase mayoritaria en el sistema  $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$ . Al introducir las impurezas de vanadio en el sistema  $\text{TiO}_x\text{-Zn}$ , la orientación preferencial de este sistema se mantuvo, sin embargo, apareció una fase con menor intensidad en la posición angular  $\theta$ - $2\theta$  de  $50.39^\circ$  y plano cristalográfico (5 3 -1). Este plano correspondiente a la de metavanadato de sodio ( $\text{NaVO}_3$ ), de acuerdo a la base de datos de difracción de rayos X utilizada. Se interpretó la presencia de sodio en nuestras muestras debido a los procesos de difusión de elementos del sustrato (que contiene sodio) hacia la película durante el proceso de recocido.

Por otra parte, con el espectrofotómetro de ultravioleta visible, se obtuvieron de las muestras espectros de transmitancia superiores a un 80 % en el rango de 300 nm a 800 nm, para el sistema  $\text{TiO}_x\text{-Zn}$ , observándose una disminución en la transmitancia para las muestras con impurezas de vanadio. Este hecho además se reflejó en una reducción en la banda prohibida de energía (band Gap) y en un incremento en la conductividad eléctrica del material, de acuerdo con el estudio desarrollado sobre la conductividad óptica del material.

---

# Introducción

# INTRODUCCIÓN

---

El monóxido de titanio es un compuesto dentro del grupo de refractarios, que incluye la mayoría de compuestos cúbicos de tipo IIIA, IVA y VA, como monocarburos de metales de transición, mononitruros y monóxidos. Generalmente, estos materiales presentan características propias de metales y otros se presentan como compuestos covalentes. Las propiedades ópticas, eléctricas y térmicas de estos materiales son típicas de metales puros y además, algunos muestran temperaturas críticas superconductoras más altas, debido a la presencia de vacantes en el material y características no estequiométricas. El titanio y el oxígeno forman una serie de fases estables, como las siguientes  $\text{TiO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ . Todas estas fases estequiometrias pueden ser evaporadas y posteriormente oxidadas hasta conseguir la fase estable final  $\text{TiO}_2$ . Este material puede ser usado como revestimiento protector duradero usado en multicapas para espejos láser, divisores de haz, espejos fríos y espejos reflectores de calor. Las películas de dióxido de titanio también son utilizadas ampliamente en aplicaciones de dispositivos ópticos en película delgada, debido a sus excelentes propiedades ópticas, alta estabilidad térmica y química [1]. Se ha reportado que el monóxido de titanio cristaliza en la estructura de NaCl cúbico con composiciones que van desde  $\text{TiO}_{0.8}$  hasta  $\text{TiO}_{1.22}$ . Los defectos de vacantes están presentes en estos dos compuestos con una concentración total de vacantes en el catión como en el anión de aproximadamente del 15%. Las muestras de  $\text{TiO}$  que han sido sintetizadas con concentraciones de vacantes considerablemente más bajas son debidas al calentamiento a altas presiones y enfriamiento brusco. Si el material original es estequiométrico, es posible reducir la concentración de vacantes a cero [2].

Los compuestos de óxidos de titanio son de particular interés por que tienen un rango de homogeneidad muy amplio con muchas aplicaciones industriales. En el presente trabajo se hará un estudio de las constantes ópticas, dado que esta investigación para nuestras muestras son de gran importancia para aplicaciones en sistemas de dispositivos ópticos, tales como interruptores, filtros, moduladores, revestimiento antirreflectante, guías de



ondas ópticas, dispositivos para purificar y tratar agua y aire, etc [3], donde el índice de refracción del material es un parámetro clave para el diseño. Hay un gran interés en dieléctricos que reemplacen el  $\text{SiO}_2$  para alta densidad en aplicaciones de memoria dinámica. Entre estos dieléctricos, las películas de semiconductores tales como el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) han atraído la atención para fabricación de condensadores en dispositivos microelectrónicos debido a su constante dieléctrica inusualmente alta que exhibe este material [4]. En las investigaciones desarrolladas sobre el  $\text{TiO}$  en película delgada este presenta una baja resistividad eléctrica ( $\sim 400 \mu\Omega\text{cm}$ ) determinando su uso como material para aplicaciones en microelectrónica [5]. Por lo mencionado anteriormente referente a las propiedades de  $\text{TiO}$  es interesante conocer las propiedades que presenta el  $\text{TiO}_x$  ( $1 < x < 2$ ), que se encuentra en un estado intermedio entre el metálico  $\text{TiO}$  y un estado dieléctrico de  $\text{TiO}_2$ , con la presencia de un metal como lo es el Zn quien se mantiene en el compuesto para garantizar buenas propiedades eléctricas. Este compuesto puede tener gran aplicabilidad en la industria electrónica, ventanas de celdas solares y ventanas inteligentes. Por otro lado, el vanadio es un metal de transición que puede modificar propiedades óptica, eléctrica y magnética en un semiconductor. Este trabajo tiene por objetivo analizar la influencia que tiene las impurezas de Zn y V en  $\text{TiO}_x$  (óxido de titanio no estequiométrico) sobre la estructura cristalina y las propiedades ópticas.

La investigación está organizada en cinco capítulos, presentando en el primer capítulo los fundamentos físicos de semiconductores y lo relacionado con los procesos ópticos; en el segundo capítulo se realizará una breve reseña bibliográfica sobre estudios estructurales y ópticas en películas delgadas de  $\text{TiO}$ , en el tercer capítulo se hará una descripción del método de sol gel utilizado para la preparación de la síntesis de las muestras, en el cuarto capítulo se presentará inicialmente una descripción general de las técnicas utilizadas finalizando con una especificaciones particulares de los equipos usados, en el quinto capítulo se discutirán los resultados obtenidos en la caracterización estructural y óptica de las películas delgadas. Por último se presentarán las conclusiones de este trabajo y las futuras perspectivas.

## **Referencias**

---

- [1] Mardare, P. Hones, Mater. Sci. Eng. B 68 (1999) 42.
- [2] J. M. Schoenj and S.P. Denker, Physical review, 184 (1969).
- [3] E.M. Assim, Journal of Alloys and Compounds 465 (2008) 1 – 7.
- [4] E.M. Assim, Journal of Alloys and Compounds 463 (2008) 55 – 61.
- [5] Y.Wang, Y. Qin, G. Li, Z. Cui, Z. Zhang, J. Cryst. Growth 282 (2005) 402.

# CAPITULO 1

---

## Conceptos fundamentales

|  |    |
|--|----|
| 1.1 Semiconductores .....                                      | 5  |
| 1.2 Teoría de bandas.....                                      | 6  |
| 1.2.1 Semiconductores intrínsecos .....                        | 10 |
| 1.2.2 Semiconductores extrínsecos .....                        | 11 |
| 1.3 Semiconductores II-VI.....                                 | 13 |
| 1.4 Banda prohibida en transiciones directas e indirectas..... | 14 |
| 1.5 Coeficientes ópticos.....                                  | 17 |
| 1.6 Constantes dieléctricas .....                              | 20 |
| 1.7 Conductividad óptica .....                                 | 21 |
| Referencias .....  | 24 |

# CAPÍTULO 1

## CONCEPTOS FUNDAMENTALES

En este capítulo se hará una descripción general de lo que es un semiconductor, resaltando las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas, analizando en concreto el monóxido de titanio (TiO), material base del presente trabajo. Reportes publicados en las últimas décadas, muestran gran interés en las propiedades eléctricas y ópticas de semiconductores, entre los cuales son de importancia los de banda prohibida ( $E_g$ ) porque tienen un gran número de aplicaciones tecnológicas, tales como en paneles solares, paneles de despliegue de información (displays), ventanas inteligentes, teléfonos celulares y cámaras digitales, lo que los convierte en buenos candidatos para dispositivos optoelectrónicos. En este capítulo se presentarán los fundamentos físicos para analizar las propiedades ópticas y eléctricas de nuestras muestras en estudio [1,2].

### 1.1 Semiconductores

La materia en estado sólido ha sido clasificada de acuerdo a su comportamiento eléctrico en tres grupos principales, que son dieléctricos, semiconductores y conductores, en cuales se diferencian entre sí principalmente por el grado de conductividad eléctrica que lo caracteriza. A temperatura ambiente, los dieléctricos constituyen el grupo de resistividad eléctrica mayor ( $10^{14} - 10^{22} \Omega \cdot \text{cm}$ ), y por tanto, su potencialidad para conducir electricidad es muy baja. Los metales como buenos conductores por el contrario, poseen una resistividad baja ( $10^{-6} - 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ). Entre estos dos grupos se hallan los semiconductores, cuya conductividad es de ( $10^2 - 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ ) [1], lo que les confiere propiedades de mucho interés y permite gran número de aplicaciones tecnológicas. En resumen, se puede definir un semiconductor como un elemento o compuesto que se comporta entre aislante y un conductor. Entre los semiconductores se encuentran los intrínsecos como el germanio, el silicio, también compuestos binarios de los grupos III-V y II-VI, estos serán discutidos con más detalles en la sección 1.2.1 y 1.2.2. Para comprender a fondo sobre la física de los

semiconductores es necesario hablar de teoría de bandas, el cual se discutirá en la sección 1.2 [3].

## 1.2 Teoría de bandas

La teoría de bandas describe la estructura electrónica de un material como una estructura de bandas electrónicas, esta teoría se basa en el hecho de que en una molécula los orbitales de un átomo se solapan produciendo un número discreto de orbitales moleculares. En muchos materiales aisladores y en todos los conductores y semiconductores solo existe la conducción electrónica, por lo que la magnitud de la conductividad eléctrica es fuertemente dependiente del número de electrones capaces de participar en el proceso de conducción. Sin embargo, no todos los electrones de cada átomo son acelerados por la acción de un campo eléctrico. El número de electrones que pueden participar en la conducción eléctrica en un determinado material está relacionado con distribución de los estados electrónicos o niveles energéticos y, por tanto, con la manera en que estos estados pueden estar ocupados por electrones. Para cada átomo individual existen niveles de energía discretos que pueden estar ocupados por electrones, dispuestos en niveles y subniveles. Los niveles son designados por números enteros (1, 2, 3, etc.) y los subniveles por letras (*s*, *p*, *d*, y *f*). Para cada uno de los subniveles *s*, *p*, *d*, y *f*, existen, respectivamente, uno, tres, cinco y siete estados. Los electrones en la mayoría de los átomos llenan los estados de menor energía, con dos electrones de spin opuesto por cada estado, de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli. La configuración electrónica de un átomo aislado representa la distribución de los electrones dentro de los estados permitidos.

Consideremos estos conceptos en los materiales sólidos. Un sólido se puede imaginar como la formación de un gran número de átomos,  $N$ , inicialmente separados, que después de acercarse unos a otros se van enlazando para formar la disposición atómica ordenada que se encuentra en el material cristalino. Para separaciones relativamente grandes, cada átomo es independiente de todos los otros y tendrá los niveles de energía atómicos y la configuración electrónica que tendría si estuviera aislado. Sin embargo, si los átomos se

aproximan unos a otros, los electrones son perturbados por los electrones y los núcleos de los átomos adyacentes. Esta influencia es tal que cada nivel de energía del átomo se divide o desdobra en una serie de estados electrónicos distintos pero muy próximos que forman lo que se denomina una *banda de energía de los electrones*. El grado de desdoblamiento depende de la separación interatómica tal como se muestra en la figura 1.1.

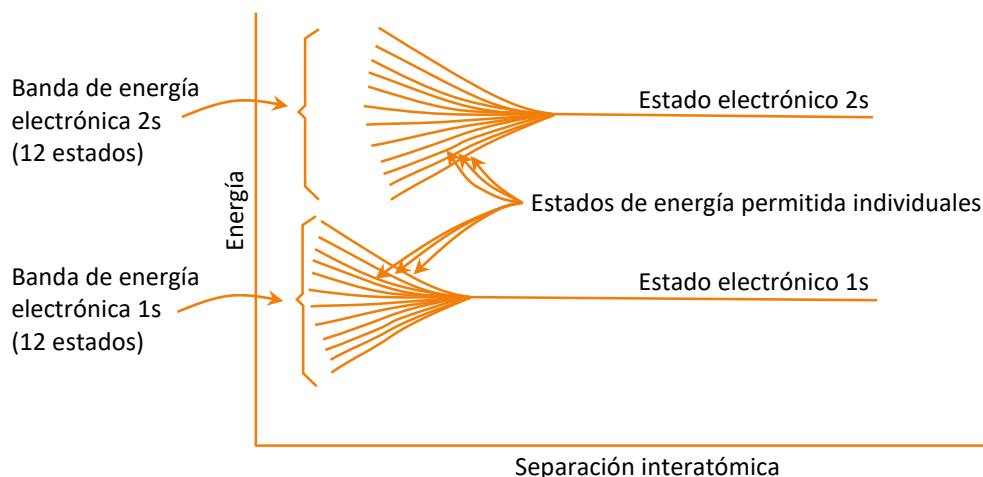


Figura 1.1. Representación esquemática de la energía de los electrones en función de la separación interatómica para un agregado de 12 átomos ( $N=12$ ). Al aproximarse a distancias muy pequeñas cada uno de los niveles de energía 1s y 2s de los átomos se dividen para formar una banda de energía electrónica que consiste en 12 estados [3].

Esta separación empieza con los niveles electrónicos más exteriores, puesto que éstos son los primeros en ser perturbados a medida que los átomos se unan. Dentro de cada banda, los estados de energía son discretos, aunque la diferencia de energía entre estados adyacentes es muy pequeña. Para la separación de equilibrio, la formación de bandas no puede ocurrir para los niveles cercanos al núcleo, tal como se ilustra en la figura 1.2b. Además puede producirse intervalos prohibidos entre bandas de energía, tal como se ilustra en la figura mencionada, normalmente, los estados de estos intervalos no pueden ser ocupados por electrones. El método convencional de presentar las estructuras de bandas de energía de los electrones se muestra en la figura 1.2a. El número de estados dentro de cada banda será igual al número total de estados con que contribuyen los  $N$  átomos. Por ejemplo, una banda s constará de  $N$  estados, y una banda p de  $3N$  estados. Con respecto a

la ocupación, cada estado de energía puede acomodar dos electrones, los cuales deben tener spines opuestos.

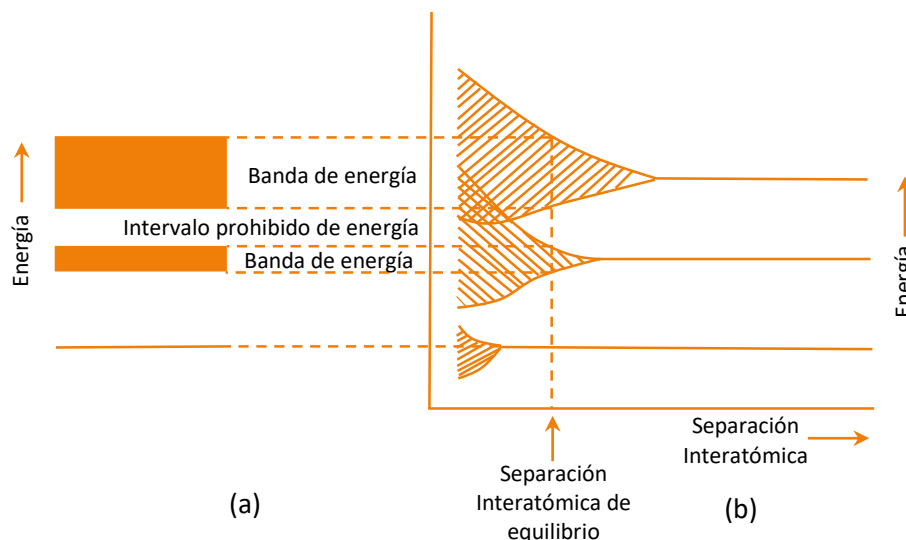


Figura 1.2. (a) Representación convencional de la estructura de bandas de energía de los materiales sólidos en la separación interatómica de equilibrio. (b) Energía de los electrones frente a la separación interatómica para un grupo de átomos ilustrando cómo se forma la estructura de bandas de energía de equilibrio en (a) [3].

Además, las bandas contendrán a los electrones que residían en los correspondientes niveles de los átomos aislados; por ejemplo, la banda 4s en el sólido contendrá aquellos electrones 4s de los átomos aislados. Desde luego existirán bandas vacías y, posiblemente, bandas que estarán sólo parcialmente llenas.

Las propiedades eléctricas de un material sólido son una consecuencia de su estructura electrónica de bandas, es decir, de la distribución de las bandas electrónicas más exteriores y la manera como son llenada por los electrones. Respecto a esto, la banda que contiene los electrones con mayor energía, o sea, los electrones de valencia, se denomina banda de valencia. La banda de conducción es la banda de energía siguiente, la cual a menudo está vacía de electrones.

A 0 K existen cuatro tipos distintos de estructura de bandas de energía. En el primero (figura 1.3 a), la banda de valencia sólo está parcialmente llena de electrones. La energía correspondiente al estado de más alta energía a 0 K se denomina *energía de Fermi*,  $E_f$ . Este tipo de estructura de banda de energía está representada por algunos metales, en particular aquellos que tiene un solo electrón de valencia s (por ejemplo, el cobre). Cada átomo de

cobre tiene un electrón 4s; sin embargo, para un sólido de  $N$  átomos, la banda 4s es capaz de acomodar  $2N$  electrones. Por consiguiente, sólo la mitad de las posiciones de los electrones están ocupados dentro de la banda 4s. El segundo tipo de estructura de bandas de energía, también presente en los metales (figura 1.3b), tiene la banda de valencia llena, pero se solapa con la banda de conducción, la cual, si no hubiera solapamiento, estaría vacía. El magnesio tiene este tipo de estructura de bandas. Cada átomo aislado de Mg tiene tres electrones de valencia. Sin embargo, cuando se forma el sólido, las bandas 3s y 3p se solapan. En este caso, y a 0 K, la energía de Fermi se toma como la energía por debajo de la cual, para  $N$  átomos, están llenos  $N$  estados, con dos electrones por estado.

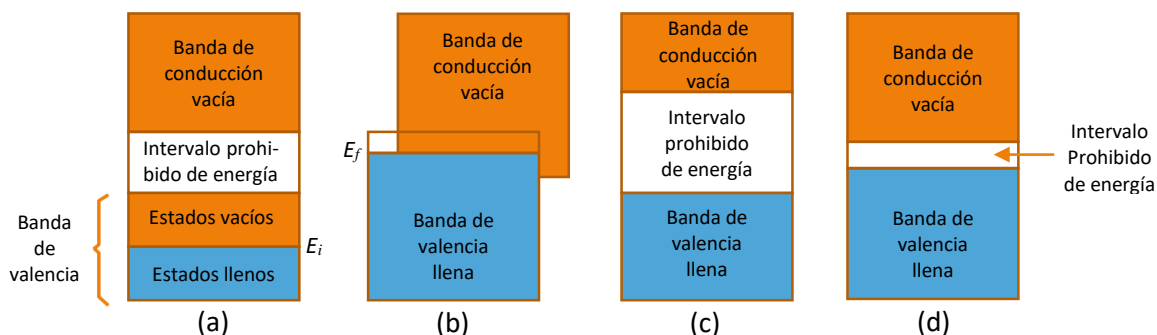


Figura 1.3. Posibles estructuras de bandas en los sólidos a 0 K. (a) Estructura de bandas encontrada en metales como el cobre, en la cual existen estados electrónicos por encima y adyacentes a los estados llenos en la misma banda. (b) Estructuras de bandas de metales como el magnesio, en el cual se produce un solapamiento entre la banda de valencia llena y una de conducción vacía. (c) Estructuras de bandas características de los aisladores; la banda de valencia está llena y está separada de la banda de conducción vacía por un intervalo prohibido de energía relativamente alta ( $> 2$  eV). (d) Estructura de bandas encontrada en los semiconductores, la cual es la misma que para los aisladores excepto que el intervalo prohibido de energía es muy estrecho ( $< 2$  eV) [3].

Los otros dos tipos de bandas de energía son similares: en ambos casos todos los estados en la banda de valencia están completamente llenos con electrones. Sin embargo, no existe solapamiento entre ésta y la banda de conducción vacía; esto origina un intervalo prohibido de energía entre ambas. Para materiales muy puros, los electrones no tienen energías en este intervalo. La diferencia entre los dos tipos de estructura de bandas reside en la magnitud del intervalo prohibido de energía; para los materiales que son aisladores, el intervalo prohibido es relativamente ancho (figura 1.3c), mientras que para los semiconductores es estrecho (figura 1.3d). La energía de Fermi para este tipo de estructura de bandas está en el intervalo prohibido de energía, cerca del centro [3].



### 1.2.1 Semiconductores intrínsecos

Los materiales semiconductores, según su pureza, se clasifican como intrínsecos y extrínsecos. Se dice que un semiconductor es “intrínseco” cuando se encuentra en estado puro, es decir, que no contiene ninguna impureza, ni átomos de otro tipo dentro de su estructura. En el cero absoluto el semiconductor es un aislante ya que no cuenta con bandas parcialmente llenas. A temperaturas más altas, algunos electrones de la banda de valencia pueden proporcionarse a la banda de conducción a través de la brecha prohibida, quedando unos estados vacíos en la banda de valencia que contribuyen a la conducción y se comportan como partículas cargadas positivamente llamadas huecos (enlace covalente roto). En el caso de los semiconductores intrínsecos la cantidad de huecos que dejan los electrones en la banda de valencia al atravesar la banda prohibida será igual a la cantidad de electrones libres que se encuentran presentes en la banda de conducción, estos electrones aumentan la conductividad eléctrica del material. Cuando el electrón en la banda de conducción y el hueco en la banda de valencia son creados por excitación se llaman par electrón-hueco.

Los elementos semiconductores por excelencia son el silicio y el germanio, aunque existen otros elementos como el estaño, y compuestos como el arseniuro de galio que se comportan como tales. En la figura 1.4 se observa el modelo en dos dimensiones del silicio. En este se observa como cada átomo de silicio se rodea de 4 vecinos próximos con lo que comparte sus electrones de valencia.

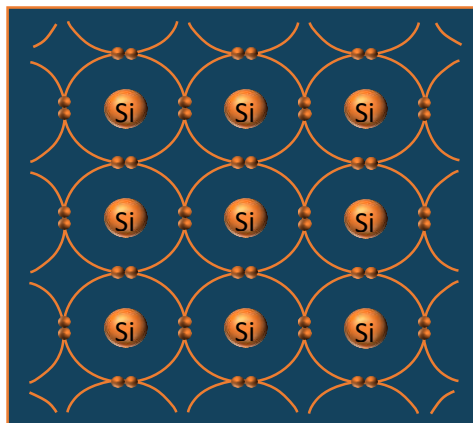


Figura 1.4. Estructura cristalina de un semiconductor intrínseco, compuesta solamente de átomos de Silicio.

Si el electrón de valencia se convierte en electrón de conducción sabemos que deja una posición vacante (hueco), y si aplicamos un campo eléctrico al semiconductor, este “hueco” puede ser ocupado por otro electrón de valencia, que deja a su vez otro hueco. Este efecto es el de la carga positiva mencionado anteriormente el cual se movería en la dirección del campo eléctrico. A este proceso se le suele llamar generación térmica de pares electrón-hueco, el cual se puede representar como en la figura 1.5.

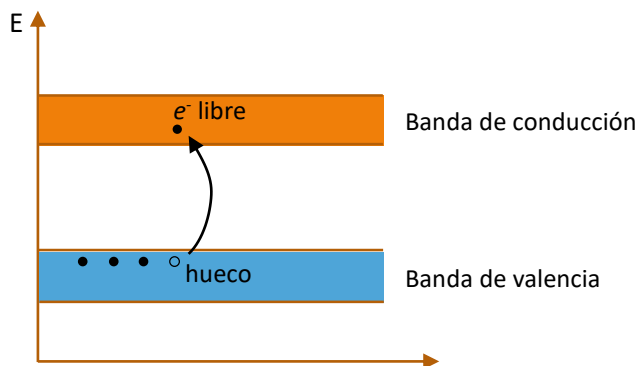


Figura 1.5. Proceso de recombinación

Algunos electrones de la banda de conducción pueden perder energía y pasar a la de valencia ocupando un nivel energético que estaba libre, es decir, recombinándose con un hueco [4].

### 1.2.2 Semiconductores extrínsecos

Un semiconductor en el cual se han introducido pequeñas cantidades de otras sustancias y que ocupan sitios de la red que normalmente estarían ocupados por átomos del semiconductor, se denomina semiconductor con impurezas o extrínsecos. La impurificación es un proceso en el cual se introducen impurezas en el cristal, siendo una de las técnicas más usadas para variar la conductividad en los semiconductores. El efecto de introducir estas impurezas en la red del material es la creación de niveles adicionales de las bandas de estados electrónicos y generalmente en la brecha de banda prohibida. Es usual que a un semiconductor como Ge y Si se le introduzca pequeñas cantidades de elementos puros tales como P, As, y Sb entre otros. Los niveles de energía introducidos son cercanos a la banda de conducción en el caso del Ge y el Si, si estos niveles se llenan con electrones a 0 K con una pequeña variación en la energía térmica, el cual hace que los electrones pasen a

localizarse en la banda de conducción. Cerca de la temperatura de 50 – 150 K, todos los electrones de la banda en el nivel del elemento denominado impurezas son “donados” a la banda de conducción, es por esto que se denomina nivel donador. En este caso aparecen mayoritariamente electrones que huecos, por lo que se dice que el *semiconductor es de tipo n*, en la figura 1.6 se ilustra la estructura de banda para este tipo de semiconductores [4].

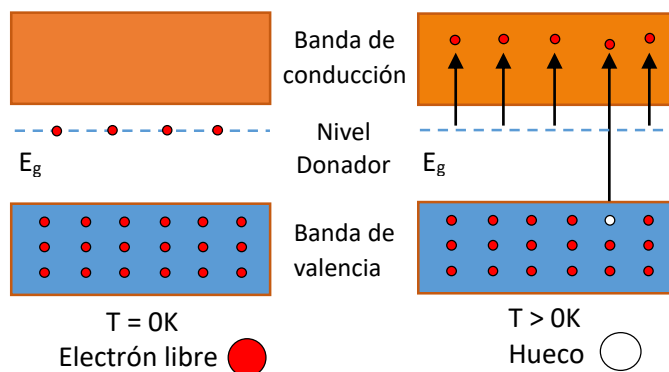


Figura 1.6. Estructuras de bandas de un semiconductor con impurezas tipo n [3].

Cuando se adiciona al semiconductor pequeñas cantidades de impurezas del grupo IIIA (B, Al, Ga, In) los niveles de energía del elemento adicionado son muy cercanos a la banda de valencia en Ge y Si, estos niveles están vacíos a 0 K, y una pequeña energía térmica puede proporcionar electrones de banda de valencia dentro del nivel de impurezas dejando huecos en la banda de valencia, debido a esto, el nivel de impurezas acepta electrones de la banda de valencia, esto es lo que llamamos nivel aceptor.

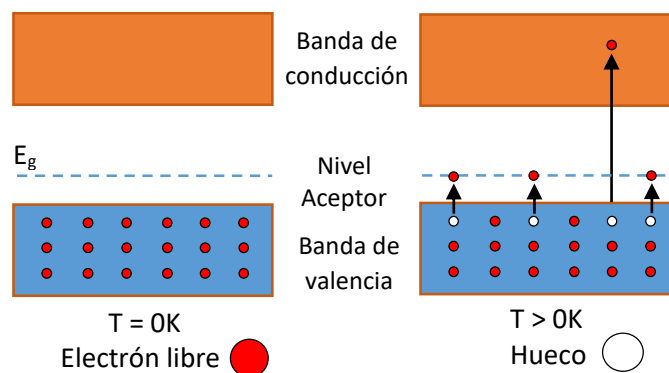


Figura 1.7. Estructuras de bandas de un semiconductor con impurezas tipo p.

Para este caso, se tiene más huecos que electrones, a estos cristales se les denomina semiconductor tipo p. la descripción grafica de este caso se ilustra en la figura 1.7.

### 1.3 Semiconductores II-VI

Semiconductores tipo II-VI ha sido de amplio interés debido a sus diferentes aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos por su alta ionicidad, los semiconductores pertenecientes a este grupo presentan una banda prohibida grande, que con ayuda de dopados mejoren sus propiedades físicas y químicas posesionándose como materiales de gran importancia para dispositivos optoelectrónicos de alto rendimiento, como por ejemplo, los diodos emisores de luz (LED) y diodos láser (LDS) que operan en el rango espectral azul o ultravioleta. El diagrama de la figura 1.8 ilustra las diferentes aplicaciones de los semiconductores de tipo II-VI [4].

Los compuestos pertenecientes a este grupo pueden presentar estructuras cristalinas del tipo zinc-blenda (cúbica) y wurtzita (hexagonal), dependiendo de las condiciones de crecimiento. Estos pueden formar cristales compuestos tales como: CdTe, CdSe, CdS, ZnSe, ZnS y el ZnO. En este trabajo se ha tomado como base el ZnO, por tal razón es de vital interés en la presente investigación y será discutida sus características principales en la siguiente sección.



Figura 1.8. Aplicación de compuestos de ancho de banda prohibida II-VI [4].

## 1.4 Banda prohibida en transiciones directas e indirectas

En esta transición de absorción entre dos valles directos se permiten todas las transiciones de impulso de conservación (figura 1.9) donde cada estado inicial a  $E_i$  está asociado con un estado final  $E_f$  de tal manera que:

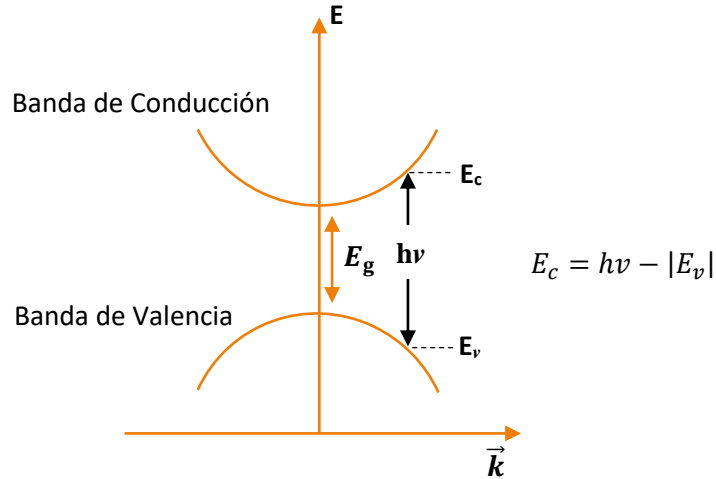


Figura 1.9. Absorción de un fotón por transición de banda directa.

Pero en bandas parabólicas

$$E_c - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad y \quad E_v = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (1)$$

Donde  $m_e^*$  y  $m_h^*$  son la masa efectiva del electrón y hueco, respectivamente. Por tanto combinando las expresiones anteriores se obtiene;

$$E_c - E_v - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)$$

Donde  $1/m_r = 1/m_e^* + 1/m_h^*$ , evaluando la  $k$  para las condiciones, se obtiene que:

$$E_c - E_v = h\nu = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r}$$

De esta expresión obtenemos  $k$  para ser evaluación en la densidad de estados presentada en la ecuación (3)

$$k = \left[ \frac{2m_r}{\hbar^2} (h\nu - E_g) \right]^{1/2} \quad (2)$$

La densidad de estados entre la banda de valencia y la banda de conducción está definida como,

$$N(h\nu) = \frac{2}{8\pi^3} \int \int \frac{dS}{|\nabla_k(E_c - E_v)|_{E_c - E_v = h\nu}} \quad (3)$$

Esta doble integral puede ser reducida y evaluada a,

$$N(h\nu) = \left[ \frac{m_r}{\pi^2 \hbar^2} k \right]_{E_c - E_v = h\nu} \quad (4)$$

Por lo que la densidad de estados combinando las ecuaciones (3) y (5) da como resultado

$$N(h\nu) = \frac{1}{2\pi^2} \left[ \frac{2m_r}{\hbar^2} \right]^{\frac{3}{2}} (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad \text{para } h\nu > E_g$$

$$N(h\nu) = 0 \quad \text{para } h\nu < E_g \quad (5)$$

La ecuación anterior indica una discontinuidad de la densidad de estados cuando  $h\nu = E_g$ , esta discontinuidad es dependiente de un umbral para el proceso de absorción.

$$\alpha(h\nu) = A^* (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Donde  $A^*$  es una constante que depende de la masa del electron y hueco.

Cuando una transición requiere un cambio en la energía e impulso, uno doble, o de dos etapas, se requiere un proceso ya que el fotón no puede proporcionar un cambio en impulso, en este proceso donde actúa el fotón lo que se pretende es que se conserve el momento a través interacción de fonones. Un fonón es una partícula asociada con la vibración de la red que tiene lugar en redes cristalinas como la red atómica de un sólido, aunque un amplio espectro de fotones está disponible, sólo aquellos con el cambio de momento requerido son utilizables. Estos son usualmente fonones longitudinales y transversales acústicos donde cada uno de estos fonones tiene una energía característica  $E_p$ . Por lo tanto, en una transición completa de  $E_c$  a  $E_v$ , un fotón será emitido o absorbido.

Una transición indirecta tiene menor probabilidad de ocurrir que una transición directa, por tanto los semiconductores con un *gap* indirecto muestra bordes de absorción menos abruptos que los que lo tienen directo. Por ende, las propiedades ópticas de un semiconductor proporcionan información útil al momento de calcular su *gap*.

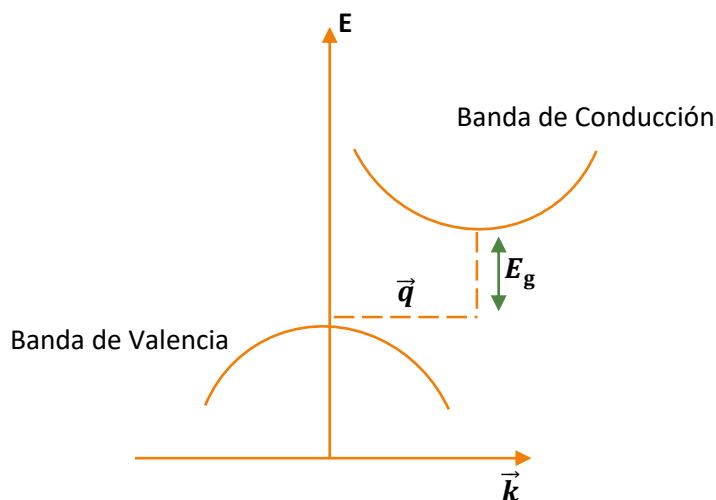


Figura 1.10. Absorción de un fotón por transición de banda indirecta.

En el caso de una transición de banda indirecta el coeficiente de absorción se expresa como:

$$\alpha(h\nu) = A^*(h\nu - E_g)^2 \quad (7)$$

Donde  $n = 2$  para transiciones directas permitidas y prohibidas  $n = 2/3$ , mientras que para transiciones indirectas permitidas  $n = 1/2$  y prohibidas  $n = 1/3$ .

Una manera práctica de obtener el valor de la banda prohibida (band-gap) es determinar experimentalmente el coeficiente de absorción a través del modelo Tauc. Esta banda prohibida se obtiene a través de la curva  $(\alpha h\nu)^n$  frente a  $h\nu$ , en esta se presenta una parte lineal para un intervalo concreto de energías, esta parte lineal es extrapolada a una recta, su punto de corte con el eje  $x$  (eje en el cual se encuentran los valores de la energía del fotón) permitirá calcular la anchura de la banda prohibida  $E_g$  [10,11]. La figura 1.11 muestra como ejemplo el comportamiento de  $(\alpha h\nu)^2$  frente a  $h\nu$  para una película delgada de ZnO depositada sobre vidrio desarrollada en el laboratorio de investigación de la universidad del norte.

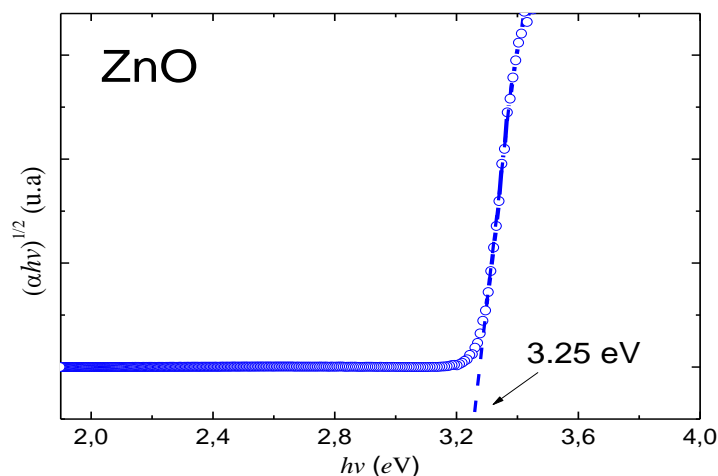


Figura 1.11. Cálculo del gap de una película delgada de ZnO a partir del coeficiente de Absorción  $\alpha$  para el caso de una transición directa permitida.

## 1.5 Coeficientes ópticos

La reflexión en la superficie es descrita por el coeficiente de reflexión o reflectividad. Este es usualmente dado por el símbolo  $R$  y es definida como la razón de la energía reflejada a la energía incidente sobre la superficie. El coeficiente de transmisión o transmisividad  $T$  es definido igualmente como la razón de la energía de transmitancia de la energía incidente. En el caso de que una muestra presente reflexión ( $R$ ), transmisión ( $T$ ) y absorbanza ( $A$ ), por conservación de energía tiene que:

$$R + T + A = 1 \quad (8)$$

La propagación del haz a través de un medio transparente es descrita por el índice refractivo  $n$ . Esto es definido como la razón de la velocidad de la luz  $c$  en espacio libre a la velocidad de la luz en el medio  $v$  escrito como:

$$n = \frac{c}{v} \quad (9)$$

El índice refractivo depende de la frecuencia del haz de luz, este efecto es llamado dispersión. En materiales incoloros transparentes como el vidrio, la dispersión es pequeña en el espectro de región visible, y por lo tanto, tiene sentido hablar del índice refractivo de la sustancia en cuestión [5].



Para incidencia normal, el coeficiente de reflexión que afecta a la intensidad de la radiación se expresa como:

$$R = \frac{(n - n_s)^2 + k^2}{(n + n_s)^2 + k^2} \quad (10)$$

Donde  $k$  es la constante de atenuación o extinción y  $n_s$  el índice de refracción del sustrato. En el caso en que  $k = 0$ , i.e., en el rango transparente, entonces:

$$R = \frac{(n - n_s)^2}{(n + n_s)^2} \quad (11)$$

Es posible obtener el índice de refracción del sustrato con valores medidos de transmitancia, ésta la podemos determinar a partir de la siguiente relación.

$$n_s = \frac{1}{T_s} + \left( \frac{1}{T_s} - 1 \right)^{1/2} \quad (12)$$

Donde  $T_s$  es la transmitancia del sustrato. Por otro lado, En el caso en que  $n = 0$ ,  $R = 1$ ,  $n_s = 1$  y el material es totalmente reflectante. Por otro lado, si la conductividad eléctrica  $\sigma$  es diferente de cero, el material ni es perfectamente transparente ni perfectamente reflectante, y la radiación experimenta pérdidas. Las pérdidas se manifiestan a través del coeficiente de absorción  $\alpha$  dado por:

$$k = \frac{\lambda \alpha}{4\pi} \quad (13)$$

Es posible expresar el coeficiente de absorción en función de la conductividad eléctrica y el índice de refracción como:

$$\alpha = \frac{4\pi\sigma}{nc} \quad (14)$$

Cuando  $\sigma$  es grande  $n$  y  $k$  pueden llegar a ser grandes y casi iguales, en este caso la reflectancia se aproxima a la unidad. Por otro lado, es posible expresar la constante dieléctrica en términos del índice de refracción y del coeficiente de extinción como:

$$n^2 - k^2 = \epsilon \quad (16)$$

O expresándose la conductividad eléctrica como:

$$\sigma = nk\nu \quad (17)$$

Por otro lado, es posible determinar (estas expresiones son deducidas en la sección 1.6) el coeficiente de transmisión, escrito matemáticamente como  $I/I_o$  donde  $I$  es la energía que emerge del medio y  $I_o$  es la energía incidente, si consideramos que la muestra tiene un espesor  $d$ , un coeficiente de absorción  $\alpha$  y una reflectividad  $R$ , la radiación que atraviesa la primera interfaz es  $(1 - R)I_o$ , la radiación que llega a la segunda interface es  $(1 - R)I_o e^{-\alpha d}$ , y solamente una fracción  $(1 - R)(1 - R)I_o e^{-\alpha d}$  emerge. La porción reflejada internamente finalmente sale, pero atenuado considerablemente. El resultado final es que la transmisión global está dada por:

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (18)$$

Si el producto  $\alpha d$  es muy grande, se puede suprimir el segundo término del denominador, entonces la expresión se reduce como [6]:

$$T \approx (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \quad (19)$$

Para el caso de una película delgada con alta transmitancia  $R \ll 1$ , por lo que la expresión anterior queda expresada de la siguiente forma

$$T \approx e^{-\alpha d} \quad (20)$$

Aplicando las propiedades de logaritmo natural se puede obtener una expresión para el coeficiente de absorción como;

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[ \frac{1}{T} \right] \quad (21)$$

Si se conoce la transmitancia, reflectancia y espesor de la película a estudiar, es posible obtener el valor experimental del coeficiente de absorción.

## 1.6 Constantes dieléctricas

La radiación que se propaga a través de un semiconductor homogéneo no cargado que tiene una permeabilidad  $\mu$ , una constante dieléctrica  $\epsilon$ , y una conductividad eléctrica  $\sigma$  obedece a las ecuaciones de Maxwell como:

$$\nabla \times \xi = -\frac{\mu}{c} \frac{dH}{dt} \quad (22)$$

$$\nabla \times H = \frac{4\pi\sigma}{c} \xi + \frac{\epsilon}{c} \frac{d\xi}{dt} \quad (23)$$

Combinando estas dos ecuaciones se obtendrá

$$\nabla \times \nabla \times \xi = -\frac{\mu}{c} \frac{d}{dt} (\nabla \times H) \quad (24)$$

$$\nabla \times \nabla \times \xi = -\frac{\mu}{c} \frac{d}{dt} \left( \frac{4\pi\sigma}{c} \xi + \frac{\epsilon}{c} \frac{d\xi}{dt} \right) \quad (25)$$

Teniendo en cuenta de las propiedades vectoriales  $\nabla \times \nabla \times \xi = \nabla(\nabla \cdot \xi) - \nabla^2 \xi$ , con  $\nabla \cdot \xi = 0$ ,

$$\nabla(\nabla \cdot \xi) - \nabla^2 \xi = -\frac{\mu}{c} \frac{d}{dt} \left( \frac{4\pi\sigma}{c} \xi + \frac{\epsilon}{c} \frac{d\xi}{dt} \right) \quad (26)$$

$$-\nabla^2 \xi = -\frac{\mu}{c} \frac{d}{dt} \left( \frac{4\pi\sigma}{c} \xi + \frac{\epsilon}{c} \frac{d\xi}{dt} \right) \quad (27)$$

$$\frac{d^2 \xi}{dx^2} = \frac{\mu}{c^2} 4\pi\sigma \frac{d\xi}{dt} + \frac{\mu\epsilon}{c^2} \frac{d^2 \xi}{dt^2} \quad (28)$$

Dado que la radiación de una onda plana puede ser expresa en términos de la frecuencia de la onda y velocidad de propagación en la dirección  $x$ .  $\xi = \xi_o \exp\{i2\pi\nu[t - (x/v)]\}$  realizando las respectivas derivadas y sustituyéndolas en la ecuación anterior se obtiene que [6],

$$-\frac{(2\pi\nu)^2}{v^2} = i2\pi\nu \frac{\mu}{c^2} 4\pi\sigma - \frac{\mu\epsilon}{c^2} (2\pi\nu)^2 \quad (29)$$

Reduciendo términos

$$\frac{1}{v^2} = \frac{\mu\epsilon}{c^2} - i \frac{4\pi\sigma\mu}{2\pi\nu c^2} \quad (30)$$

En el caso de los semiconductores  $\mu = 1$  por lo que la expresión anterior se puede escribir como

$$\frac{1}{v^2} = \frac{\epsilon}{c^2} - i \frac{2\sigma}{\nu c^2} \quad (31)$$

Teniendo en cuenta que

$$\frac{1}{v} = \frac{n}{c} - i \frac{k}{c} \Rightarrow \frac{1}{v^2} = \frac{n^2}{c^2} - i \frac{2nk}{c^2} - \frac{k^2}{c^2} \quad (32)$$

Igualando con la expresión anterior

$$\frac{n^2}{c^2} - \frac{k^2}{c^2} - i \frac{2nk}{c^2} = \frac{\epsilon}{c^2} - i \frac{2\sigma}{\nu c^2} \quad (33)$$

Por lo que se obtiene la componente real e imaginaria de la constante dieléctrica designada como  $\epsilon'$  y  $\epsilon''$  respectivamente.

$$\epsilon' = n^2 - k^2 \quad \text{y} \quad \epsilon'' = 2nk = 2\sigma/\nu \quad (34)$$

Se observa que  $\epsilon''$  es directamente proporcional a la conductividad eléctrica, es decir que a mayor valor de  $\epsilon''$  el material presenta mayor conductividad eléctrica [6].

## 1.7 Conductividad óptica

Las constantes ópticas están relacionadas con las propiedades electrónicas de un sólido. La mayor contribución de la función dieléctrica es a través de los “portadores libres”. Tales portadores libres son muy importantes en los semiconductores y metales, y pueden comprenderse en términos de un modelo de conductividad simple y clásico, llamado el modelo de Drude. Este modelo es basado en la ecuación clásica de movimiento de un electrón en un campo eléctrico óptico (este término es usado en física para designar  $E$  en la ecuación de onda electromagnética que se puede derivar de las ecuaciones de Maxwell), y da la teoría más simple de las constantes ópticas. La ecuación clásica para la velocidad de deriva  $\vec{v}$  de los portadores esta dada por

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} + \frac{m\vec{v}}{\tau} = e\vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (35)$$

Donde el tiempo de relajación  $\tau$  es introducido para proporcionar un término de amortiguación,  $(m\vec{v}/\tau)$ , y un campo eléctrico sinusoidal dependiente del tiempo que proporciona la fuerza motriz. Para responder a un campo sinusoidal aplicado, los electrones experimentan un movimiento sinusoidal el cual puede ser descrito como;

$$\vec{v} = \vec{v}_0 e^{-i\omega t} \quad (36)$$

Por lo tanto,

$$\left(-im\omega + \frac{m}{\tau}\right) \vec{v}_0 = e\vec{E}_0 \quad (37)$$

Donde  $\vec{v}_0$  y  $\vec{E}_0$  están relacionadas. Por otro lado, la densidad de corriente  $\vec{j}$  está relacionada con la densidad de deriva  $\vec{v}_0$  y la densidad de portadores  $n$  por;

$$\vec{j} = ne\vec{v}_0 = \sigma\vec{E}_0 \quad (38)$$

Introduciendo así la conductividad eléctrica. Sustituyendo para la velocidad de deriva  $\vec{v}_0$  produce,

$$\vec{v}_0 = \frac{e\vec{E}_0}{(m/\tau) - im\omega} \quad (39)$$

Combinando las ecuaciones (38) y (39) obtenemos la conductividad compleja

$$\sigma(\omega) = \frac{ine^2\tau}{m(1 - i\omega\tau)} \quad (40)$$

donde  $\sigma_o = \frac{ne^2\tau}{m}$  es la conductividad DC de Drude, de esta expresión se deduce que la conductividad es una cantidad compleja expresada como  $\sigma(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega)$  donde,

$$\sigma'(\omega) = \frac{\sigma_o}{1 + \omega^2\tau^2} \quad y \quad \sigma''(\omega) = \frac{\sigma_o\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (41)$$

En un semiconductor de banda estrecha, la masa efectiva es en sí una función de energía, si este es el caso, la fórmula de Drude es válida cuando la masa efectiva es evaluada en el

nivel de fermi. Supondremos ahora que el único mecanismo de conducción que estamos en detalle es el mecanismo de portador libre.

Entonces consideraríamos todas las otras contribuciones en términos de la constante dieléctrica del núcleo  $\epsilon_L$ .

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_L(\omega) + \frac{4\pi\sigma i}{\omega} \quad (42)$$

por lo que la función dieléctrica indicada anteriormente se puede expresar como,

$$\epsilon = \left( \epsilon_L - \frac{4\pi\sigma_o\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \right) + \frac{4\pi\sigma_o i}{\omega(1 + \omega^2\tau^2)} \quad (43)$$

donde se observa que tanto la constante dieléctrica real e imaginara son directamente proporcionales a los portadores de carga, las cuales se reducen en la siguiente relación,

$$\epsilon = \left( \epsilon_L - \frac{4\pi\sigma_o\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \right) + \frac{4\pi\sigma_o i}{\omega(1 + \omega^2\tau^2)} = (\epsilon_1 + i\epsilon_2) = (n_1 + ik_2)^2 \quad (43)$$

## Referencias

---

- [1] E.M. Assim, Journal of Alloys and Compounds 463 (2008) 55–61.
- [2] E.R. Shaaban, I.S. Yahia; and E.G. El-Metwally, Acta Physica Polonica A, No. 3, Vol. 121 (2012).
- [3] William D, Callister, Jr, introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales 2, editorial reverté, S. A. 2007, pag: 614 - 617. [3] M. Zribi, M. Kanzari, B. Rezig.
- [4] Verónica Henao granada, producción y caracterización de películas semiconductoras de ZnO sobre sustratos de vidrio por la técnica de baño químico (CBD), universidad nacional de Colombia, sede Manizales, 2010, pag: 7 – 13.
- [5] Mark Fox, optical properties of solids, department of physics and astronomy, university of Sheffield, Oxford university press, 2001, pag: 2 – 4.
- [6] Jacques I. Pankove, optical processes in semiconductors, university of colorado, 1971, pag: 171 - 178.
- [7] M<sup>a</sup> Dolores Tortosa Jorques, preparación y caracterización de capas finas de semiconductores ternarios de ZnO mediante electrodeposición, Tesis Doctoral, Universitat politecnica de valencia, valencia 2011, pag: 7.
- [8] Donaldo César Caballero Maldonado, síntesis y caracterización estructural y óptica de sistemas ternarios Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> con impurezas de MgO. Universidad del norte, Barranquilla Colombia, pag: 27 - 28.
- [9] J.A. Pérez, J.L. Gallego, W.S. Roman, H.R. Landázuri, Scientia et Technica Año XIV, No 39 (2008), pag: 416 - 421.
- [10] José Montero Amenedo, Óxido de estaño dopado con antimonio y otros materiales relacionados con la conversión y ahorro de energía, Tesis Doctoral, universidad complutense de madrid, madrid 2013. pag: 19 – 23.
- [11] E.Y.Tsymbal, Physics 927, Section 13: Optical properties of solids, University of Nebraska – lincoln, <http://unlcms.unl.edu/cas/physics/tsymbal/teaching/SSP-927/index.shtml>.

# CAPITULO 2

---

## Caracterización de películas delgadas de TiO

|  |    |
|--|----|
| 2.1 Caracterización estructural y óptica de TiO..... | 26 |
| 2.1.1 Caracterización estructural de TiO.....        | 26 |
| 2.1.2 Caracterización óptica de TiO .....            | 29 |



## CAPÍTULO 2

### CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE TiO

En este capítulo se presentan las propiedades estructurales y ópticas de películas delgadas de TiO comparadas con las de TiO<sub>2</sub>, reportadas en los últimos 10 años. Las propiedades físicas de las películas mencionadas en este capítulo son sintetizadas por diferentes técnicas, por lo que las propiedades físicas son fundamentales para establecer comparaciones con otras técnicas respecto a la técnica de sol gel utilizada en el presente trabajo, sin embargo se ha observado que aun cambiando la técnica de síntesis y método de crecimiento, las propiedades físicas no presentan mayores cambios, por lo que la técnica de sol gel tiene la ventaja de obtener a muy bajo costo las mismas propiedades frente a otras técnicas.

#### 2.1 Caracterización estructural y óptica de TiO

En esta sección se presenta la estructura y las propiedades ópticas de TiO, en forma de película delgada crecidas y sintetizadas por diferentes técnicas. En esta se observa la influencia que presenta el método de síntesis en estas propiedades, con la concentración del sol, los tratamientos térmicos y las impurezas contenidas durante su preparación.

##### 2.1.1 Caracterización estructural de TiO

Estudios estructurales previos por DRX en películas delgadas de TiO depositadas sobre silicio fueron realizados por K G Grigorov et. al. [1]. Las muestras fueron preparadas por deposición de haz de iones reactivos y las películas fueron analizadas por difracción de rayos X a una longitud de onda de 1.7889 Å (línea Co) con un goniómetro  $\theta - 2\theta$ . Con los datos de DRX calcularon una constante de red de 4.166 Å. Por otro lado, los autores esperan que en la red cúbica de TiO la constante de red varíe linealmente con la concentración de oxígeno, por lo que por técnicas complementarias lograron comprobar su hipótesis. En la película fueron detectados los planos cristalográficos (100) y (200) como muestra la figura 2.1.

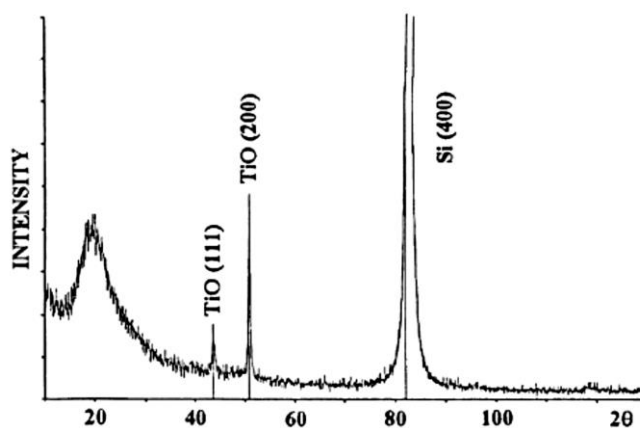


Figura 2.1. Patrones de difracción de rayos X de películas delgadas de TiO calcinadas a 550 °C [1].

La figura 2.2 muestra los difractogramas de películas delgadas de  $\text{TiO}_x$  sintetizadas por bombardeo iónico por magnetrón y depositadas en vidrio, en esta se observa la intensidad como función de la presión parcial de oxígeno.

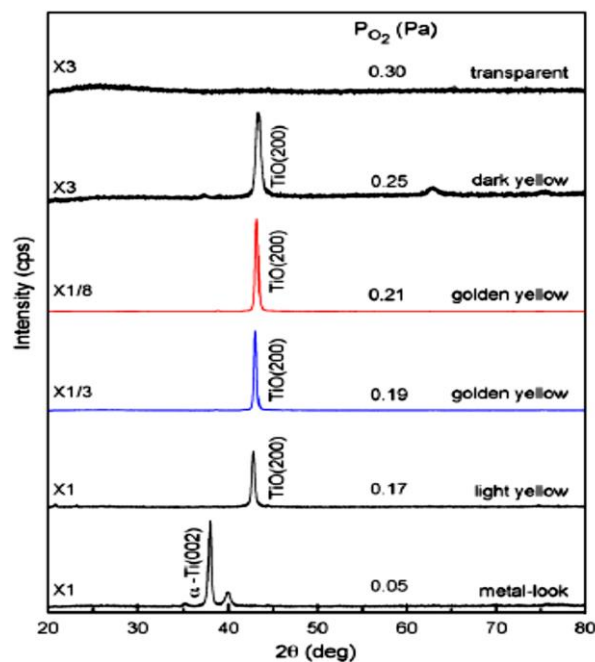


Figura 2.2. Patrones de difracción de rayos X de películas delgadas de  $\text{TiO}_x$  como función de la presión parcial de oxígeno [2].

El difractograma muestra el crecimiento de la película para presiones bajas (0.05 Pa) indicando que el material es policristalino con estructura  $\alpha$ -Ti. Al incrementar la presión parcial de oxígeno, el pico para el ángulo de difracción se desplaza a la derecha, alrededor

de 43°. Al aumentar la concentración de oxígeno igual o superior a 0.30 Pa las películas tienden a ser transparentes y amorfas. La estructura cristalina para presiones de oxígeno entre  $0.17 \text{ Pa} \leq P_{O_2} \leq 0.25 \text{ Pa}$  presentan una estructura cristalina tipo NaCl [2].

Por otro lado, M. Zribi et. al [3]. Estudiaron la estructura cristalina de películas delgadas de óxido de titanio para diferentes temperaturas de calcinamiento 300 °C, 400 °C y 520 °C por 4 horas, las muestras fueron sintetizadas por la técnica de evaporación térmica y las películas fueron crecidas sobre vidrio. La figura 2.3 muestra los Difractogramas de las estructuras cristalinas indicadas anteriormente.

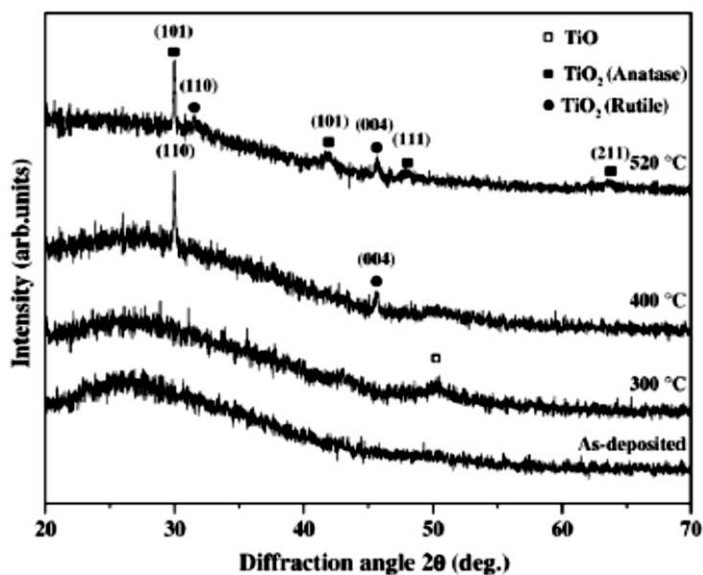


Figura 2.3. Espectros de difracción de rayos X depositadas y calcinada (300, 400 y 520 °C) de películas delgadas de TiO [3].

De la figura 2.3 se observa que las películas delgadas de TiO depositadas en condiciones ambientales son amorfas y las películas recocidas a temperaturas más altas son policristalinas que tiene una estructura tetragonal. La película recocida a 400 °C muestra solo la fase estructural de anatasa con picos (101) y (004) pero la película recocida a 520 °C muestra fases tanto de anatasa con picos (101), (104) como de rutilo (110). Por otra parte, se observa una fase de TiO para temperatura de recocido de 300 °C, se asume que las capas se vuelven más y más densa con la temperatura de recocido, esta fase es común que se presente a temperaturas alrededores de 400 °C.

### 2.1.2 Caracterización óptica de TiO

Retomando el trabajo realizado mencionado en la sección 2.1.1 de M. Zribi et. al [3] los cuales además de estudiar la estructura cristalina de las películas delgadas de TiO, también estudiaron sus propiedades ópticas, los autores analizaron la influencia de la temperatura de recocido (300, 400 y 520 °C) en películas delgadas de TiO. En la figura 2.4 se puede observar que la transmitancia de las películas disminuye débilmente cuando las muestras se calcinan a una temperatura por debajo de 400 °C.

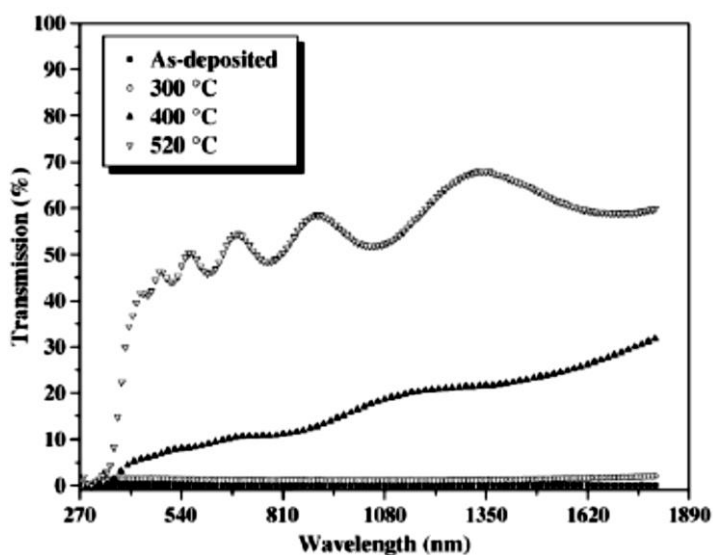


Figura 2.4. Espectro de transmisión de películas delgadas de TiO calcinadas (300, 400 y 520 °C) [3].

Se observa de la figura 2.4 para la muestra TiO una baja transmitancia, esto indica que la muestra presenta una alta reflectancia en el ultravioleta e infra rojo.

La figura 2.5 muestra la dependencia del coeficiente de absorción con la energía del fotón, al aumentar la temperatura de recocido. Se observa que la tendencia principal del coeficiente óptico aumenta (calcinado de 400 °C a 520 °C) con el aumento en la calcinación. Se puede suponer que la compactación de las películas de óxido de titanio cambia de una estructura porosa a una estructura densa. Esto significa que la densidad de empaquetamiento de las películas se incrementa con el aumento de la temperatura de recocido [3].

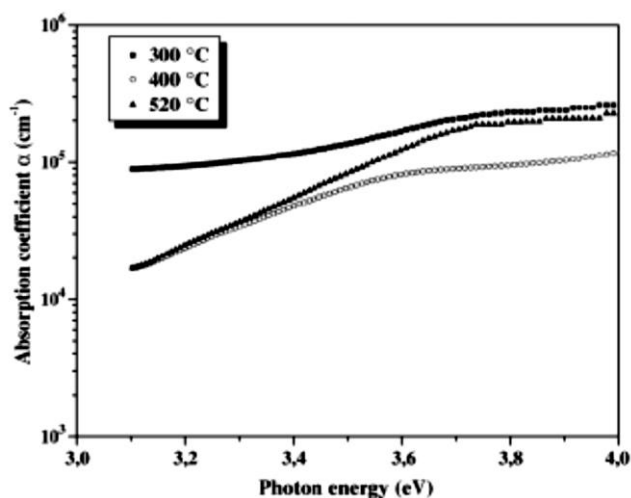


Figura 2.5. Gráfica de  $\alpha$  vs  $h\nu$  de películas delgadas de TiO calcinadas (300, 400 y 520 °C) [3].

Por otro lado, se analiza en la figura 2.6 la gráfica de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  para las películas delgadas de TiO calcinadas a diferentes temperaturas. Se puede observar que la brecha de banda óptica aumenta (3.40 a 3.48 eV) cuando aumenta la temperatura de recocido, por lo que los autores suponen que la variación de la densidad y las modificaciones estructurales pueden ser responsables de los cambios en la forma del borde de absorción fundamental, esto también podría ocurrir por las variaciones en el contenido de oxígeno [3].

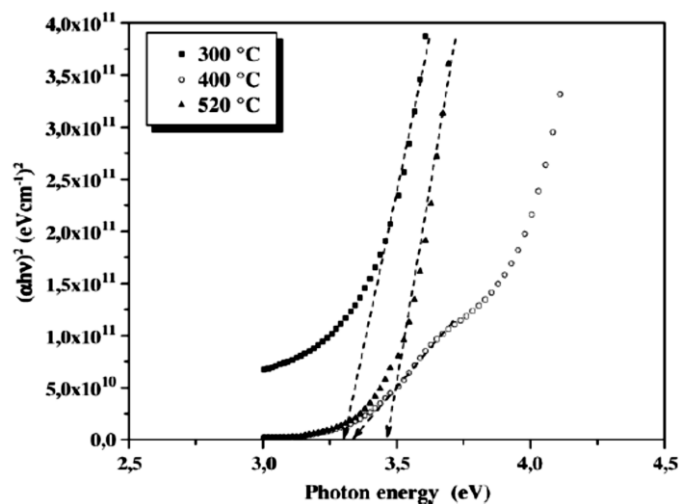


Figura 2.6. Gráfica de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  de películas delgadas de TiO calcinadas (300, 400 y 520 °C) [3].

Estudios ópticos de películas delgadas de TiO sintetizadas por la técnica de evaporación de haz de electrones, depositados sobre vidrio han sido también estudiados por E.M. Assim [4]. El análisis fue enfocado en analizar el comportamiento de las propiedades ópticas con la

variación del espesor. En la figura 2.7 se muestra la distribución espectral de  $T(\lambda)$  y reflectancia  $R(\lambda)$  en función de la longitud de onda y espesores.

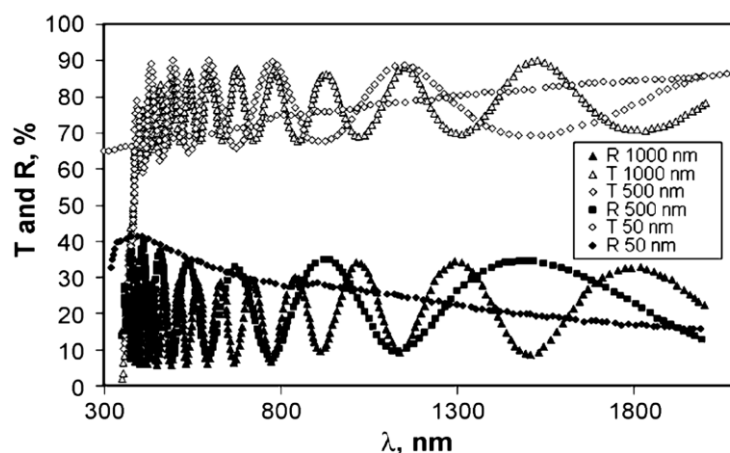


Figura 2.7. Distribución espectral de transmitancia  $T(\lambda)$  y reflectancia  $R(\lambda)$  de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  para espesores de 50, 500 y 1000 nm [4].

De la distribución espectral se observa un aumento de la transmitancia al aumentar el espesor de las películas, adicionalmente también es observado una ondulación en la transmitancia lo que ratifica un espesor mayor comparado con el de 50 nm.

El Índices de refracción y constante de atenuación también fueron analizadas, en la figura 2.8 se observa una disminución del índice de refracción al aumentar la longitud de onda [4].

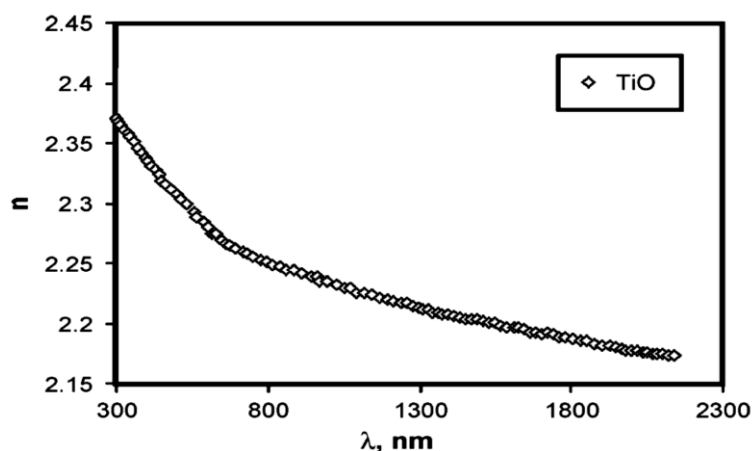


Figura 2.8. Dependencia del índice de refracción  $n$  con la longitud de onda  $\lambda$  de la película delgada de  $\text{TiO}_2$  [4].

La constante de atenuación en la figura 2.9 muestra en el rango de longitud de onda (450 nm – 700 nm) una alta transmitancia ( $k \rightarrow 0$ ), esto está de acuerdo a lo reportado por el autor en la figura 2.6.

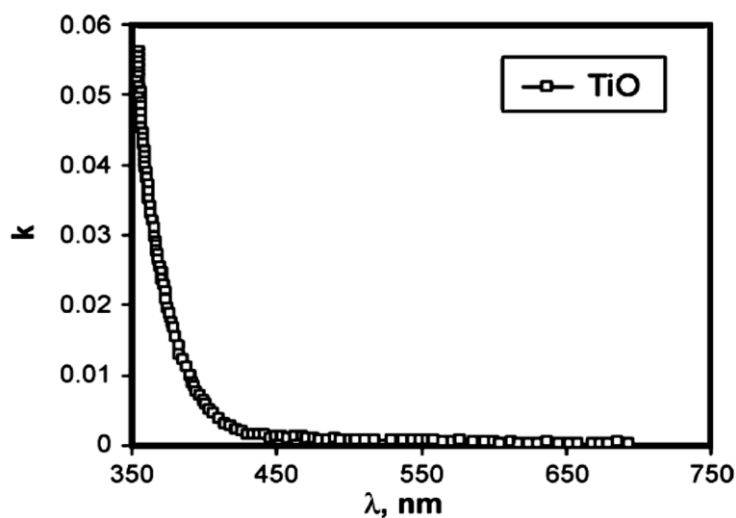


Figura 2.9. Dependencia de la constante de atenuación  $k$  con la longitud de onda  $\lambda$  de la película delgada de TiO [4].

La figura 2.10 muestra que el  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  es una función lineal; esta linealidad indica la existencia de una transición de banda indirecta, de la extrapolación se obtiene que la brecha de banda óptica tiene un valor 2.92 eV por lo que lo hace ser un material con buenas propiedades eléctricas.

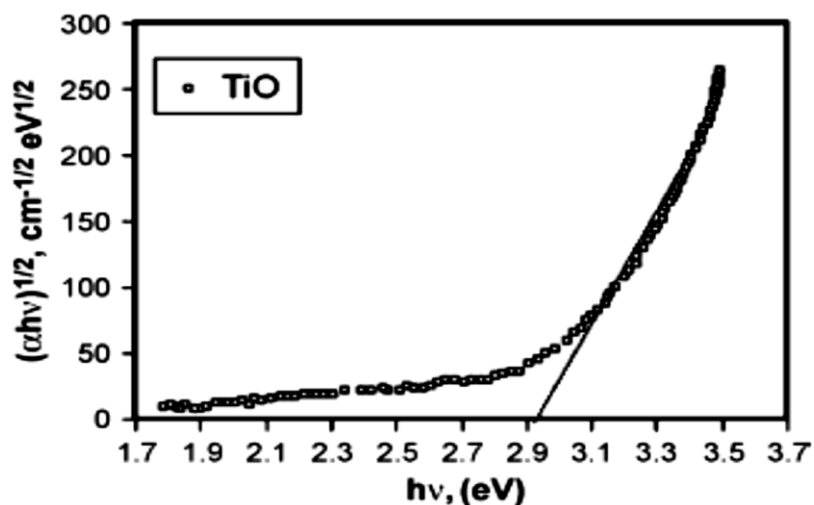


Figura 2.10. Dependencia de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  de películas delgadas de TiO [4].

Dado que el índice de refracción tienen una estrecha relación con la fuerza del oscilador simple por debajo del intervalo de banda prohibida dada por la relación,

$$n^2 = 1 + \frac{E_o E_d}{E_o^2 - (h\nu)^2} \quad (47)$$

Los autores verificaron este modelo experimentalmente a través de un gráfico como el mostrado en la figura 2.10 de  $(n^2 - 1)^{-1}$  vs  $(h\nu)^2$  donde obtuvieron la energía de dispersión efectiva del oscilador  $E_o = 5.61$  eV y la energía de dispersión  $E_d = 18.58$  eV, estos valores se obtuvieron tomando como pendiente de la línea recta  $(E_o E_d)^{-1}$  e intercepto  $E_o/E_d$ .

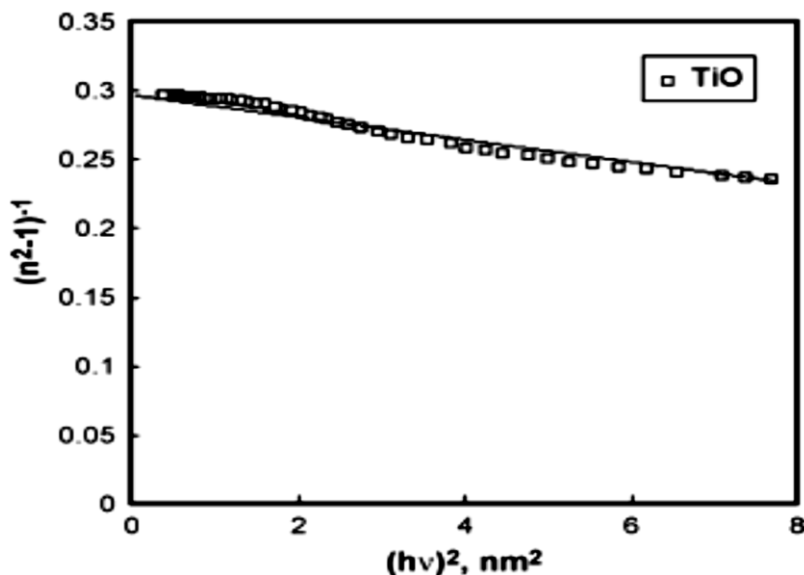


Figura 2.11. Gráfica de  $(n^2 - 1)^{-1}$  vs  $(h\nu)^2$  de películas delgadas de TiO [4].

La figura 2.11 muestra una desviación positiva de la linealidad. Una desviación de curvatura positiva [17] de la linealidad a mayor longitud de onda se observa generalmente debido a la contribución negativa de las vibraciones de la red sobre el índice de refracción [4].

Los autores determinaron la conductividad óptica de las películas delgadas de TiO usando el coeficiente de absorción  $\alpha$  a través de la expresión,

$$\sigma_{opt} = \frac{\alpha n c}{4\pi} \quad (48)$$

donde  $c$  es la velocidad de la luz. La figura 2.12 muestra la variación de la conductividad óptica como función de la energía del fotón. El incremento en la conductividad óptica a altas energía de fotones se debe a la alta absorbancia de películas de óxidos de titanio y también puede deberse a la excitación electrónica por la energía del fotón.



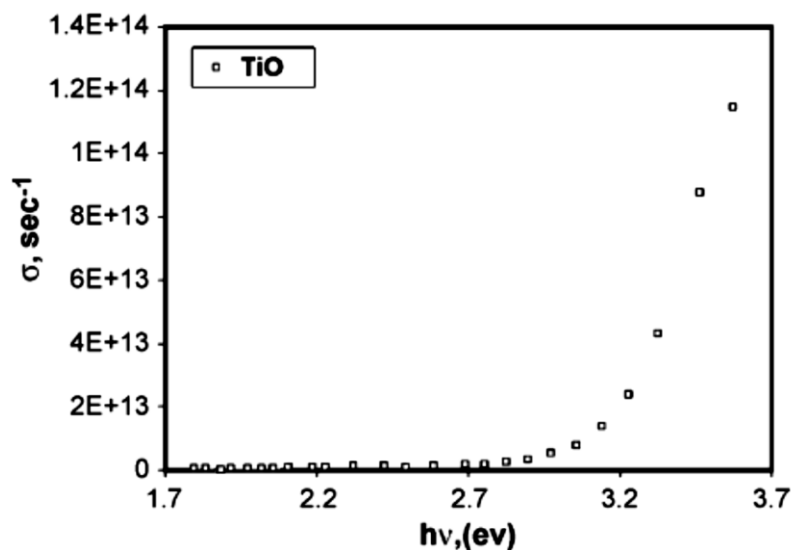


Figura 2.12. Dependencia de la conductividad óptica con la energía del fotón para películas delgadas de TiO [4].

Por otra parte, se han hecho estudios de propiedades ópticas de películas delgadas de  $\text{TiO}_x$  depositadas por pulverización magnética reactiva [5], en esta se analiza la reflectividad en función de la energía del fotón tal como se muestra en la figura 2.13.

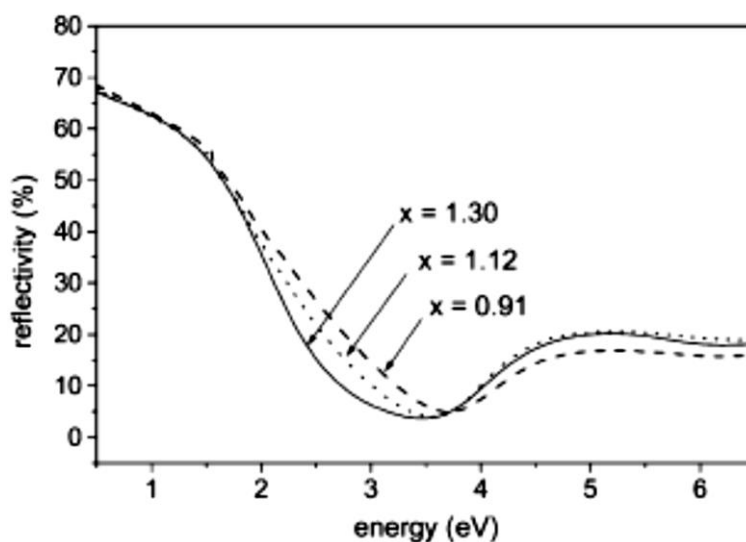


Figura 2.13. Reflectividad de películas delgadas de  $\text{TiO}_x$  [5].

En esta última figura se observa cómo cambia la posición del mínimo de reflectividad a una menor energía con cada aumento del contenido de oxígeno en las películas. Este cambio es aproximadamente lineal para el rango de  $x$  considerado ( $0.75 < x < 1.45$ ), y proporciona una forma rápida de determinar la composición de las películas de  $\text{TiO}_x$ .

Los autores observaron la dependencia de la conductividad óptica con la energía del fotón para las diferentes concentraciones de oxígeno, esta dependencia es observada a través de la figura 2.14. La conductividad óptica entre bandas dependiente de la energía, es calculada a partir de la parte imaginaria de la función dieléctrica.

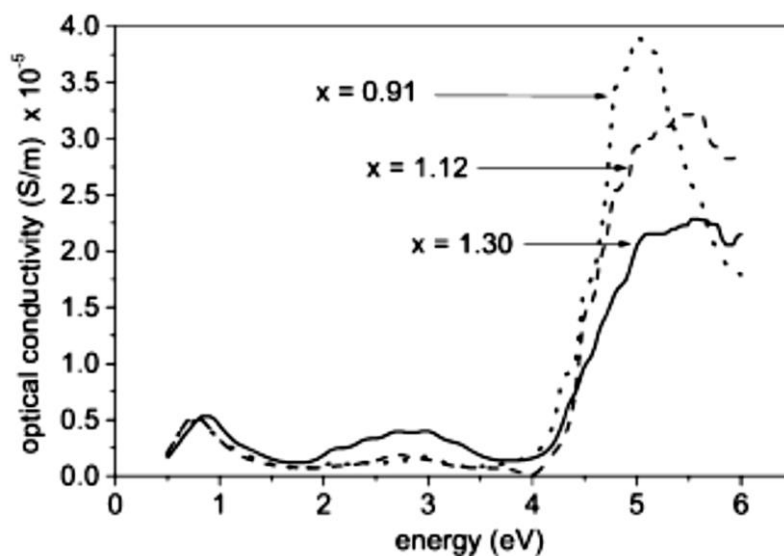


Figura 2.14. Conductividad óptica de películas delgadas de  $\text{TiO}_x$  [5].

Se observan fuertes transiciones entre bandas aproximadamente 0.7 eV. Estas transiciones entre bandas tienden a ser enmascaradas por la respuesta del portador libre. Este grupo de transiciones electrónicas se originan a partir de bandas paralelas que cruzan a lo largo del nivel de Fermi.

La transformación del  $\text{TiO}$  también ha sido objeto de estudio, en estas se han encontrado fases de  $\text{TiO}$  en estructuras cristalinas de  $\text{TiO}_2$ , por ejemplo Cheng-Ling Lai et. al. [6] sintetizaron las muestras de  $\text{TiO}$  por el método de sol gel, las síntesis fueron analizadas por difracción de rayos X la cual muestra la figura 2.15 a).

Se observa una estructura cristalina de  $\text{TiO}_2$  de fase anatasa. Sin embargo medidas de TEM muestran la presencia de  $\text{TiO}$  en esta fase.

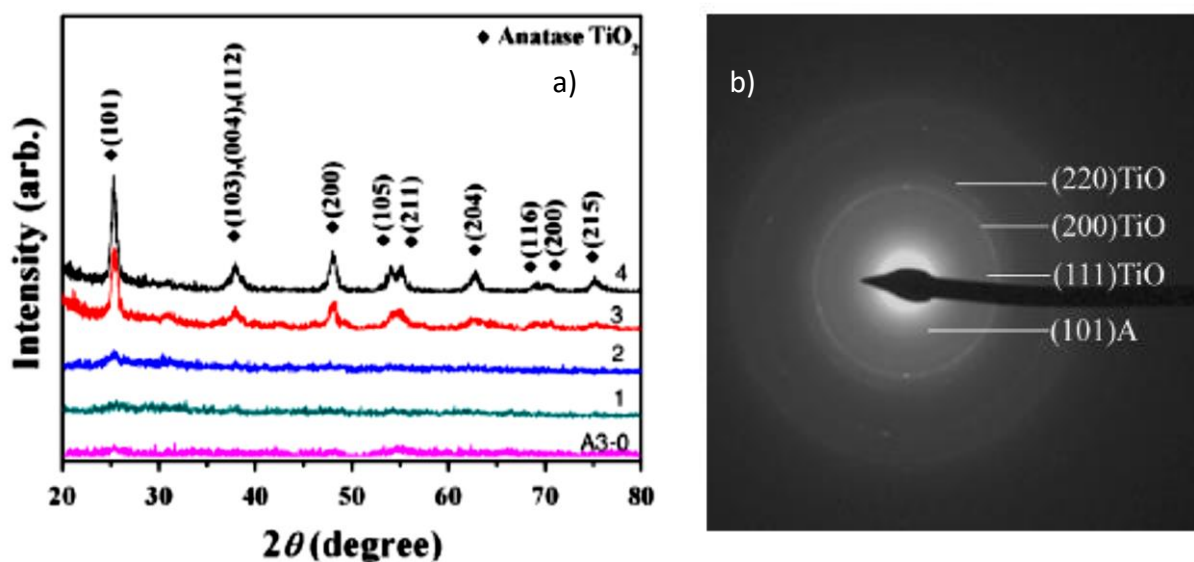


Figura 2.15. a) Patrones de difracción de rayos X secado a 80 °C. b) patrones de TEM SAD en nanocristales de  $\text{TiO}_2$ . [6].

La figura 2.14 b) muestra la imagen tomada del SEM para nanogranos de  $\text{TiO}_2$ , en ella se visualiza el anillo de anatasa (101) la cual que es la anatasa del anillo de difracción más intensa se encuentra presente, indicando que ha empezado a formarse  $\text{TiO}_2$  cuando los nanocristales de  $\text{TiO}$  siguen presentes.

## Referencias

---

- [1] K G Grigorov, \* G I Grigorov, L. Drajeva, D Bouchier, R Sporken and R Caudano, PII: S0042–207X(98)00149–3.
- [2] Z.G. Li, S. Miyake, M. Makino, Y.X. Wu, Applied Surface Science 255 (2008) 2370–2374.
- [3] M. Zribi, M. Kanzari, B. Rezig, Thin Solid Films 516 (2008) 1476–1479.
- [4] E.M. Assim, Journal of Alloys and Compounds 465 (2008) 1–7.
- [5] O. Banakh\*, P.E. Schmid, R. Sanjine, F. Levy, Surface and Coatings Technology 151 –152 (2002) 272–275
- [6] Cheng-Ling Lai, Hsing-LuHuang, Jung-HsiungShen, Kuang-KuoWang, DershinGan, Ceramics International 41 (2015) 5041 – 5048.

## CAPITULO 3

---

### Síntesis y crecimiento de películas delgadas del sistema $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$

|   |    |
|---|----|
| 3.1 Método de sol gel. ....   | 39 |
| 3.1.1 Etapas del proceso sol gel. ....  | 40 |
| 3.2 Reacciones químicas para la formación de óxidos en el sistema $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$ . .... | 42 |
| 3.3 Metodología de la síntesis y crecimiento del sistema $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$ . ....          | 44 |
| Referencias .....   | 47 |

## CAPÍTULO 3

### SÍNTESIS Y CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS DEL SISTEMA $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$

El proceso de sol gel consiste en la formación de un coloide, esto es una suspensión en la cual la fase dispersada es tan pequeña ( $\sim 1 - 1000 \text{ nm}$ ) que la fuerza gravitacional es insignificante y las interacciones están dominadas por fuerzas de corto alcance [1], de otra manera se puede decir que un coloide es una formación de dos o más fases, donde principalmente se forma una fase continua, la cual es normalmente fluida y otra que es dispersa en forma de partículas. La fase dispersada es la que se halla en menos proporción, mientras naturalmente la fase continua es líquida. La palabra coloide proviene del griego *Kolas* que significa «que puede pegarse», por lo que precisamente se pretende usar ésta técnica para depositar la solución del sistema  $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$  sobre un sustrato de vidrio.

#### 3.1 Método de sol gel.

El método de sol gel sigue la ruta química mostrada en la figura 3.1. El proceso parte de una solución inicial, compuesta por un alcóxido metálico, agua y disolvente, a la que se le agrega un catalizador que puede ser tanto ácido como básico [1]. Entonces se desencadenan las reacciones de hidrólisis y condensación a fin de sintetizar una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido llamado sol. Conforme la reacción continua aumenta la viscosidad de la solución hasta la formación del gel, el cual está constituido de dos partes: una sólida correspondiente a las partículas de óxido y una líquida que es el disolvente inicial del sol. Después se inicia un periodo de envejecimiento (secado) en condiciones normales de presión y temperatura en el cual se lleva a cabo la eliminación del disolvente y del agua residual, por tanto el gel se escogerá teniendo como resultado un xerogel. Al término del tiempo de envejecimiento por lo general aún se tienen disolventes y agua. Para solucionar esta situación, el material se somete a un tratamiento térmico, al final del cual se obtiene el material en forma de monolito [3, 4].

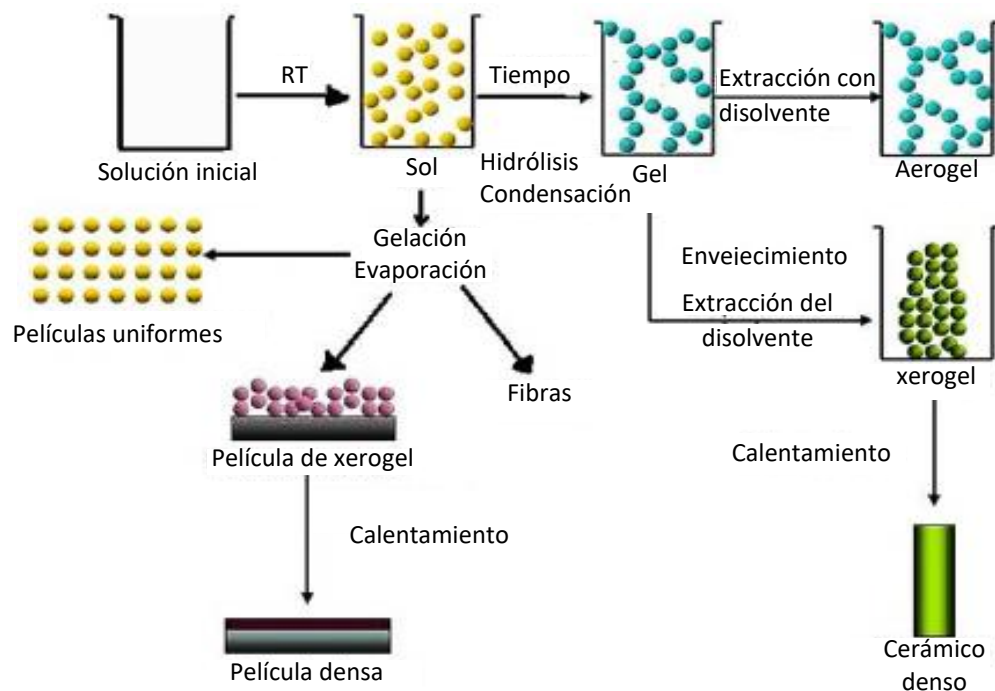


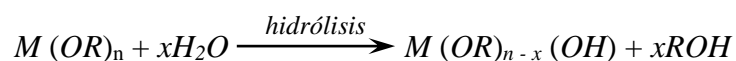
Figura 3.1. Ruta química seguida por la técnica de sol gel [3].

### 3.1.1 Etapas del proceso sol gel.

Son tres procesos básicos en la técnica de sol gel, uno hace referencia a la reacción de los metales y/o semimetales con el agua, el otro es el proceso de condensación en este se da la formación de enlaces químicos y por último el secado el cual evapora el agua y los disolventes en el sistema, una descripción detallada de cada uno de ellos se mencionan a continuación.

#### Hidrólisis

La hidrólisis ocurre cuando el agua se adiciona al alcóxido, el cual generalmente se disuelve en alcohol o en algún otro solvente apropiado. Éste disolvente permite la miscibilidad (formación de una fase homogénea) entre el alcóxido y el agua dando lugar a la formación de grupos alcoxi (-M-OR) y grupos hidroxilo (-M-OH). A continuación se presenta la reacción química en forma general [4]:



Donde  $M$  es el catión metálico y  $R$  el radical alcalino.

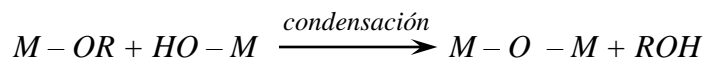
## Condensación

Ese proceso da lugar a la formación de enlaces tipo  $M-O-M$ . La condensación que conduce inicialmente a la formación del sol y después a la del gel puede ser entre dos grupos hidróxido con la formación de agua o entre un grupo hidróxido y un grupo alcóxido sin hidrolizar con la formación de un alcohol [4].

- Condensación con obtención de agua:



- Condensación con obtención de alcohol:



Donde  $M$  es el catión metálico y  $R$  el radical alcalino.

## Sol

El sol es una dispersión o suspensión de partículas coloidales discretas que tienen un tamaño aproximado de entre 1 y 1000 nm en una fase líquida. Estas partículas van aumentando de tamaño en función del tiempo hasta la formación del gel [4].

## Gel

El gel se considera como una dispersión en la cual las interacciones atractivas entre los elementos que componen la fase dispersa son lo suficientemente fuertes para que la totalidad del sistema se transforme en una estructura rígida, formando un sistema polimérico que presenta una apariencia gelatinosa [4].

## Secado

El proceso de evaporación consiste en la evaporación del agua y los solventes del sistema. Este proceso da lugar a dos tipos de materiales, el xerogel y el aerogel dependiendo de las condiciones de evaporación. El primero se forma debido a una evaporación a condiciones

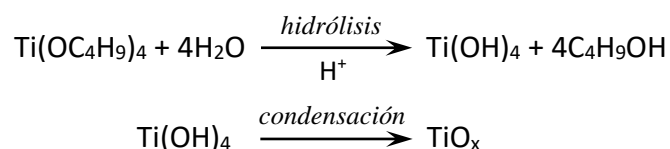


normales de presión y temperatura, es una red rígida de cadenas poliméricas de una longitud media mayor que un micrómetro y que están interconectadas a través de poros de dimensiones sub-micrométricas. Por el contrario, el segundo se forma al eliminar los disolventes residuales en condiciones supercríticas de presión y temperatura, su rasgo más característico es que es extremadamente poroso [4].

### 3.2 Reacciones químicas para la formación de óxidos en el sistema TiO<sub>x</sub>-Zn-V.

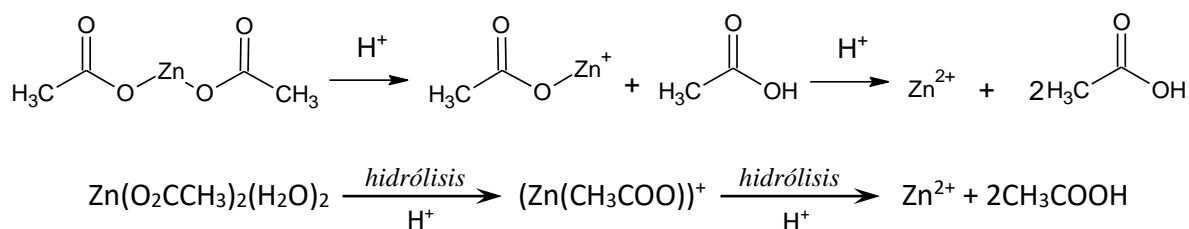
Teniendo en cuenta los precursores tales como, acetato de Zinc dihidratado Zn(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, n-butoxido de titanio (IV) Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> y óxido bis-(2,4-pentanodionato) vanadio (IV) (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>V) a utilizar en el presente trabajo, se realiza un mecanismo de reacciones químicas involucradas para proyectar los posibles óxidos esperados por el método de sol gel.

Para la formación del óxido de titanio se presentan dos posibles etapas bajo condiciones en ultrasonido y calentamiento. La primera etapa consistiría en una reacción de hidrólisis en medio ácido en la que se puede formar hidróxido de titanio (IV) (Ti(OH)<sub>4</sub>) y butanol (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH), esto puede deberse a que el ultrasonido asegura la solubilidad de los componentes y la temperatura el rompimiento de enlaces químicos. En la etapa posterior ocurre una condensación de Ti(OH)<sub>4</sub> y una posible formación de TiO<sub>x</sub> donde x puede tomar valores de x = 1, x = 2, esto depende directamente de la temperatura de recocido la cual para temperaturas iguales o inferiores a 400 °C se formaría el TiO y para temperaturas superiores a 500 °C se forman fases de TiO<sub>2</sub> [5]. El objetivo de este trabajo es obtener un estado intermedio entre estas dos fases para una temperatura de recocido de 450 °C. El compuesto no estequiométrico se puede obtener a partir de las siguientes reacciones.

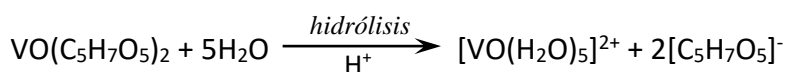


A partir del precursor Zn(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> es posible obtener la formación de ZnO o en su defecto Zn<sup>2+</sup>, esto depende de las rupturas de los enlaces atómicos que existen entre el

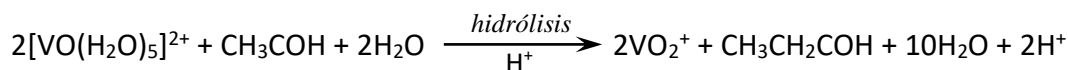
oxígeno del grupo acetato y el Zn, en el caso de nuestro interés el cual es obtener impurezas de Zn en el sistema, se puede lograr bajo condiciones en medio ácido y con tratamiento de ultrasonido seguido de un calentamiento a reflujo. Por otro lado, la temperatura es un factor muy importante debido a que esta permite que se alcance la energía suficiente para la ruptura de los enlaces, si no se alcanzaran las condiciones de reacción (temperatura, agitación, ultrasonido) habría la probabilidad de que solo se hidrolizara el acetato de zinc y se produjera solamente el  $\text{Zn}^{2+}$  lo cual es realmente lo que se pretende en este trabajo. El siguiente esquema presenta un posible mecanismo de reacción para la obtención del  $\text{Zn}^{2+}$  y ácido acético representado de dos formas diferentes.



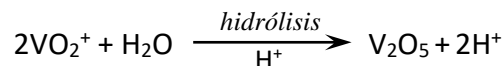
En el caso del vanadio, la oxidación del vanadio consiste en varios sucesos, en primera instancia puede ocurrir una reacción de hidrólisis donde ocurre la producción de una especie catiónica (ión positivo) pentahidratado, lo que hace posible que el vanadio por ser un metal de transición coordine (intercambie) con las cinco moléculas de agua y forme un complejo acuoso, por lo que ocurre un desplazamiento de los aniones (ión negativo) pentanedionato de las moléculas de agua [6,7].



En segunda instancia la reacción el  $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  reacciona con el acetaldeído  $\text{CH}_3\text{COH}$  (el acetaldehído es el producto de la oxidación del etanol en reacciones previas) el cual conduce a la formación de  $\text{VO}_2^+$ . Esto es, el estado de oxidación del vanadio  $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  el cual es  $\text{V}^{4+}$  es reducido en este proceso a vanadio  $\text{V}^{5+}$  de forma  $\text{VO}_2^+$  tal como se observa en la siguiente reacción [6].



En el tercer suceso la reacción de especie química  $\text{VO}_2^+$  reacciona con moléculas de agua dando origen a la formación de  $\text{V}_2\text{O}_5$  (pentóxido de vanadio).



Por lo mencionado anteriormente por todas las reacciones, es posible a través de estas condiciones obtener un sistema de  $\text{TiO}_x$  con impurezas de  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{V}_2\text{O}_5$  en nuestras muestras.

### 3.3 Metodología de la síntesis y crecimiento del sistema $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$ .

Para la síntesis del compuesto se siguieron tres pasos, en una primera etapa:

Primero en un balón fondo redondo se adicionó 0.53 g (80 %) de acetato de Zinc dihidratado  $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$  en una solución de 5 ml de propilenglicol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ ), 5 ml de Etanol, 1 ml de ácido acético glacial al 100% ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) y 1 ml de agua destilada, posteriormente se dejó en ultrasonido por 10 min a 50 °C, una vez transcurrido este tiempo se adicionaron las diferentes relaciones en concentraciones de n-butoxido titanio (IV)  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  y/o oxido bis-(2,4-pentanodionato) vanadio (IV) ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{V}$ ) de acuerdo a las proporciones indicadas en la tabla 1. El acetato de Zinc, titanio y vanadio se utilizan como precursores mientras que el etanol, propilenglicol, agua y ácido acético se usan como disolventes, en el caso de propilenglicol además de ser un disolvente también cumple la función de un estabilizador entre la solución y el polivinil alcohol.

Tabla 1. Cantidades en pesos del sistema  $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$ .

| $x$ (%) | Ti (g) | Zn (g) | V (g) |
|---------|--------|--------|-------|
| 0       | 0.204  | 0.530  | 0     |
| 5       | 0.153  | 0.530  | 0.04  |
| 10      | 0.102  | 0.530  | 0.08  |

En el segundo paso cuando se incorporan cada una de las diferentes concentraciones de los elementos en la solución, se deja 10 min en ultrasonido a 50 °C respectivamente, esto con el fin de garantizar una buena solubilidad, a continuación la solución se colocó en una plancha agitadora magnética conectada a un condensador de reflujo por 1 hora a 100 °C como se ilustra en la figura 3.4 a). Simultáneamente, se prepararon 0.2 g de alcohol

polivinílico hidrolizado (Mw aprox. 30.000) en 4 ml de agua destilada con 0.5 ml de ácido acético, colocándose en agitación magnética a 80 °C por 20 min, y en un tercer paso, las soluciones fueron mezcladas en reposo a temperatura ambiente, obteniendo finalmente una solución transparente tal como se ilustra en la figura 3.2.

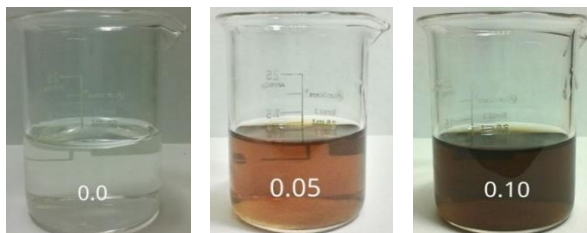


Figura 3.2. Gel formado para las diferentes proporciones de la serie  $TiO_x-Zn-V$ .

Una vez obtenidas estas soluciones, en una segunda etapa se depositaron estas sobre un sustrato de vidrio (a través del equipo de sping coating mostrado en la figura 3.4 b), los cuales fueron inicialmente lavados con una combinación de etanol y acetona en un baño ultrasónico a 50 °C por 15 min y secadas en horno a 100 °C en aire. La deposición se realizó usando el método de recubrimiento por giro “Spin Coating” en dos pasos seguidos, uno a 3000 rpm por 20 s y el otro a 3500 rpm por 20 s.

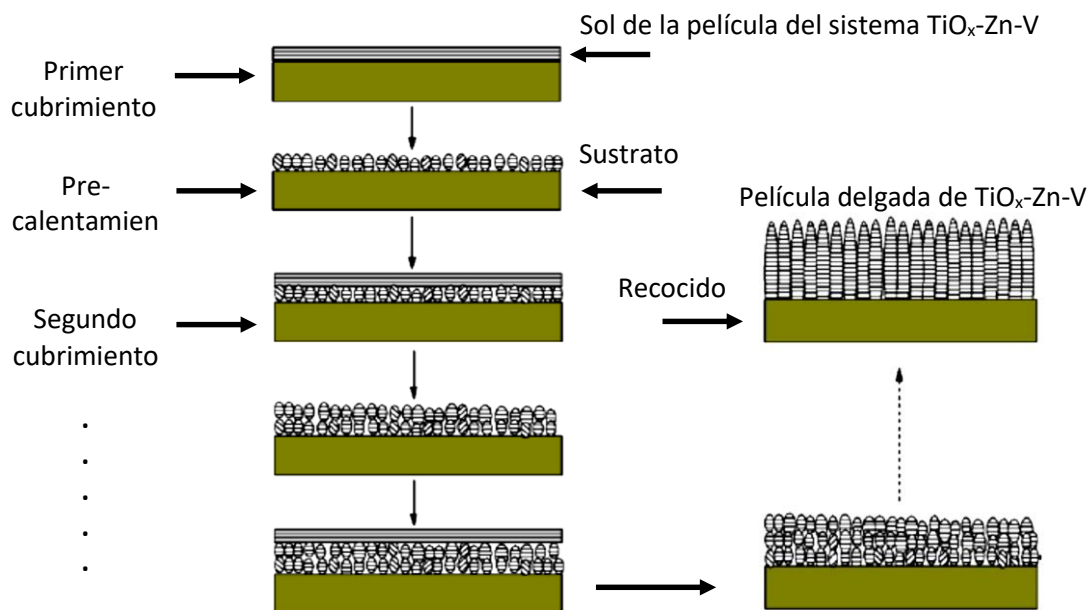


Figura 3.3. Boceto esquemático del mecanismo de crecimiento del proceso de auto-plantilla [6].

Este proceso se realizó 20 veces con el fin de garantizar un espesor óptimo para las diferentes medidas a realizar, en cada recubrimiento se realizó un pre-calentamiento de 200 °C por 10 min, luego se realizó un recocido a 10 °C/ min hasta 450 °C. Esta última temperatura se mantuvo por 1 hora y seguidamente se enfrió a una rapidez de 20 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 50 °C. En La figura 3.3 se muestra un esquema del proceso de formación de la película delgada para el sistema  $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$  con las concentraciones indicadas en la tabla 1.

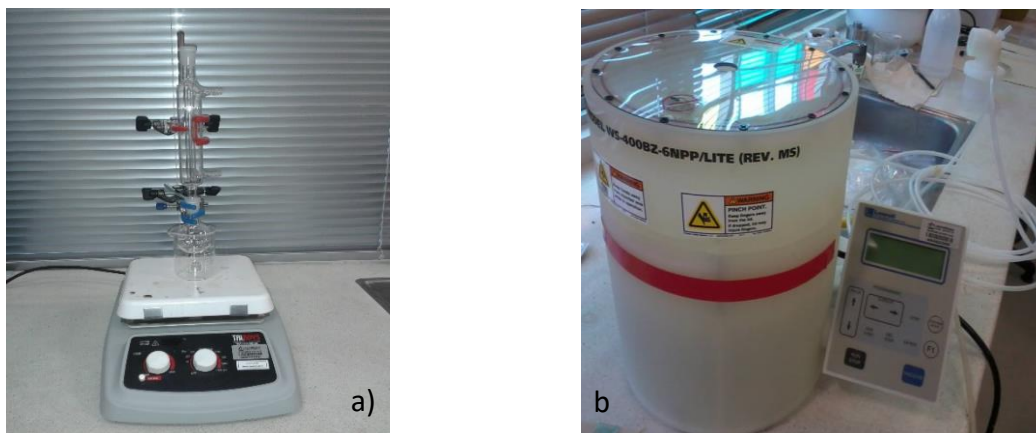


Figura 3.4. a) Montaje experimental para la preparación de sol gel, b) equipo de spin coating para deposición de las películas delgadas.

Por otro lado, se tomaron imágenes a través de un EDX para la muestra de  $\text{TiO}_x\text{-Zn}$ , en esta se observa para una amplitud de 1000X una distribución sobre la superficie de la película delgada, sin embargo, para 4000X se observa que hay unas pequeñas zonas de porosidad, los cuales son posibles efectos del spin coating realizado.

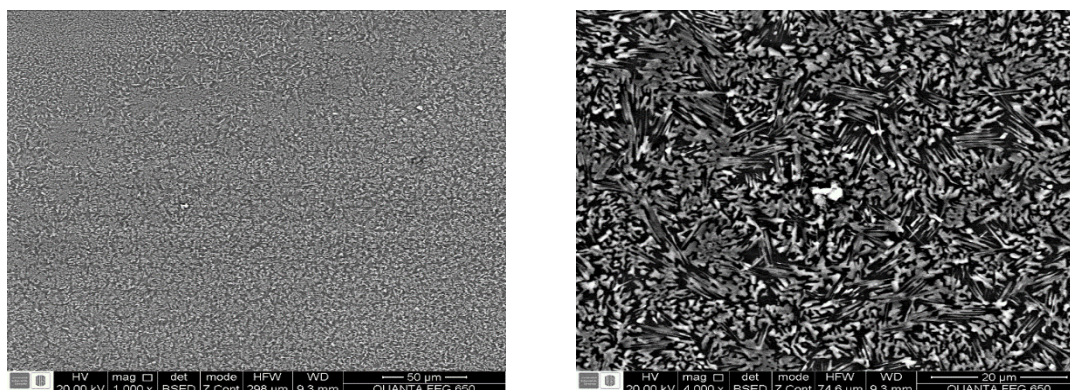


Figura 3.5. a) Imagen de EDX tomada a 1000X, b) Imagen de EDX tomada a 4000X para  $\text{TiO}_x\text{-Zn}$ .

## Referencias

---

- [1] C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer, The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, academic press, inc. An imprint of Elsevier, 1990. Paginas 2 - 3.
- [2] M. L. R. Cervantes, diseño y síntesis a medida mediante el método de sol gel. Ed. UNED.
- [3] C. J. Brinker and G. Scherer, sol gel science: the physics and chemistry of sol gel processing. Ed. Academic Press.
- [4] Magaly Ramírez Como, tesis ingeniero en física aplicada, universidad tecnológica de la mixteca, Huajuapán de león, Oaxaca, mayo 2015.
- [5] Yu-Lin Chung, Der-Shin Gan, Keng-Liang Ou, and Shi-Yung Chiou, Journal of The Electrochemical Society, 158 (10) C319-C324 (2011)
- [6] <http://oliver.chemistry.ucsc.edu/151L/GoodReport3.pdf>.
- [7] Linhua Xu,\*, Xiangyin Li, Yulin Chen, Fei Xu, Applied Surface Science 257 (2011) 4031–4037.

# CAPITULO 4

---

## Técnicas de Caracterización

|  |    |
|--|----|
| 4.1 Difracción de rayos X .....  | 49 |
| 4.2 Fluorescencia de rayos X por longitud de onda dispersiva (WDXRF) ..... | 52 |
| 4.3 Espectroscopia de ultravioleta visible (UV-Vis) .....                  | 55 |

## CAPÍTULO 4

### TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En este capítulo se presentan diferentes técnicas de caracterización de materiales utilizadas en el presente trabajo tales como difracción de rayos X (DRX), fluorescencia y espectroscopia UV-Visible. Estas técnicas ayudan a comprender la estructura cristalina, las propiedades ópticas y resultados de propiedades eléctricas derivadas de ésta [1]. La DRX ha sido utilizada para analizar la composición estructural de suelos, minerales, aleaciones, metales, materiales catalíticos, ferroeléctricos y materiales luminiscentes entre otros. Este tipo de análisis se ha incorporado al estudio de materiales en el área de nanociencias. El difractograma está formado por picos que corresponden a las interferencias máximas que ocurren a distancias de dimensiones nanométricas entre familias de planos de átomos [11]. Por otro lado, las propiedades ópticas nos brinda una relación entre propiedades ópticas y eléctricas de un material, por lo que es importante el desarrollo de medidas de espectroscopia UV-Visible para tales análisis.

#### 4.1 Difracción de rayos X

Para el estudio de la estructura cristalina de los materiales, es común utilizar la técnica de difracción de rayos X, la cual requiere ondas electromagnéticas de alta frecuencia que interactúen con átomos debido a la longitud de onda comparable con las distancias interatómicas por lo que se pueda dar el fenómeno de difracción. Es decir, se requiere una longitud de onda del orden de  $1 \text{ \AA} (= 10^{-8} \text{ cm})$ , la interacción debe ser débil y suficiente de manera que la longitud de onda en el material pueda penetrar de manera coherente, es decir, que la respuesta captada por un detector sea determinada por las interferencias de las ondas que emergen del material. La profundidad de penetración de esta onda EM es del orden de unas 1000 constantes de red. El fundamento físico de la técnica de difracción de rayos X, se puede entender estableciendo la siguiente condición: cuando un átomo se expone a radiación electromagnética, los electrones atómicos son acelerados, y ellos radian



a la frecuencia de la radiación incidente. La superposición de las ondas dispersas por átomos individuales en un cristal resulta en la refracción óptica ordinaria. Si la longitud de onda de la radiación es comparable o menor que la constante de red, también en determinadas circunstancias hay difracción del haz incidente.

Esto se puede aclarar mejor haciendo la siguiente descripción. El ángulo entre el rayo incidente y el plano es igual al del rayo reflejado y el plano. Se puede notar en la Figura 4.1 que el rayo, el cual es reflejado para el plano B, viaja ligeramente más que el cual es reflejado para el plano A.

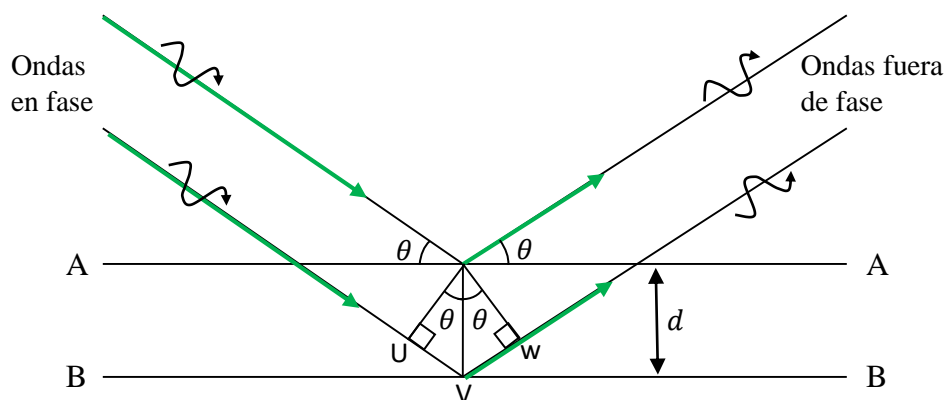


Figura 4.1. Esquema de la construcción de Bragg para explicar la reflexión de los rayos X de un cristal. Se muestran reflexiones a partir de dos planos atómicos adyacentes. Se supone, como en la óptica estándar, que el ángulo de incidencia, es igual al de reflexión. (Nótese, sin embargo, que el ángulo  $\theta$  se mide desde el plano reflectante, no de la normal al plano.)

La distancia extra viajada por el rayo refractado para el plano B es igual a la suma de las distancias U a V y para V a W. Usando trigonometría básica se encuentra que esta distancia es igual a  $2d \sin \theta$ , donde  $\theta$  es el ángulo entre el rayo incidente y el plano reflejado y  $d$  es la separación de los planos atómicos. Esta diferencia de caminos significa que, en general, las ondas reflejadas de los planos adyacentes tendrán fases diferentes, de esta manera se cancelan parcialmente entre sí. Sin embargo, si la diferencia de camino es igual a la longitud de onda (o un número entero de longitudes de onda), entonces las ondas reflejadas están en fase. Esto es sabido por la condición de Bragg y es expresado por la relación [3].

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (49)$$

Donde  $n$  es un entero y  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X.

Existen varios métodos de DRX, en el presente trabajo se utiliza las técnicas de difracción con ángulo rasante, esta consiste en exponer la película delgada a una radiación monocromática de rayos X. Para poder llevar a cabo esto, se hace uso de un aparato llamado difractómetro, que determina los ángulos en los que ocurre difracción en las muestras. En ella los rayos paralelos inciden sobre la muestra y se obtiene un haz difractado también paralelo, a pesar de las inhomogeneidades que pueda presentar la muestra. Esta configuración permite fijar el ángulo de incidencia del haz de rayos X sobre la película. En la figura 4.2 se puede observar un esquema de esta configuración. La muestra (película delgada) se coloca sobre el portamuestras fijo. En el punto A se genera un haz monocromático de rayos X, que se refleja en un espejo para después incidir en la muestra. El punto B representa el detector de centello girando en torno al eje O y moviéndose a una velocidad angular constante, registra las intensidades de los rayos X difractados. La posición angular, en función de  $2\theta$ , se denomina mediante un goniómetro vertical [12].

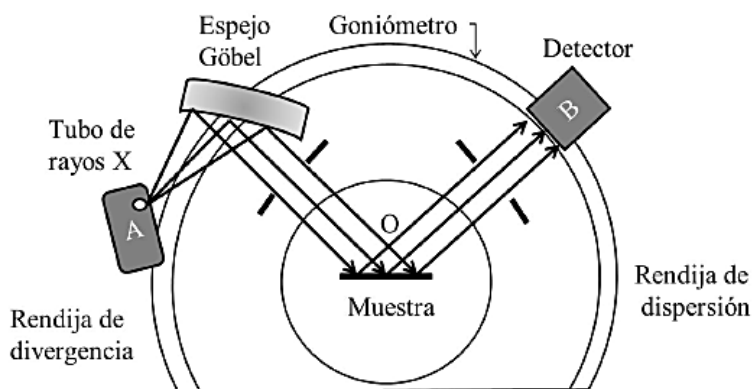


Figura 4.2. Esquema de un difractómetro de rayos X con configuración geométrica de haz paralelo [12].

Las medidas de difracción de rayos X para las muestras estudiadas en el presente trabajo se realizaron en el laboratorio de rayos X, laboratorio 104, Piedecuesta Santander de la Universidad Industrial de Santander con las siguientes características.

- Las muestras fueron montadas directamente en un portamuestra de polimetilmetacrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal.

- Las mediciones por difracción convencional (Bragg-Brentano) se realizaron en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci bajo las siguientes condiciones:

|                                      |                  |
|--------------------------------------|------------------|
| <b>Voltaje</b>                       | 40 (kV)          |
| <b>Corriente</b>                     | 30 (mA)          |
| <b>Rendija de Divergencia</b>        | 0,6 mm           |
| <b>Rendijas Soller Primario</b>      | 2,5°             |
| <b>Muestreo</b>                      | 0,01526° 2theta  |
| <b>Rango de Medición</b>             | 3,5-70,0° 2Theta |
| <b>Radiación</b>                     | CuK $\alpha$ I   |
| <b>Filtro</b>                        | Níquel           |
| <b>Uso de Anti-dispersor de Aire</b> | No               |
| <b>Detector</b>                      | Lineal LynxEye   |
| <b>Tipo de barrido</b>               | A pasos          |
| <b>Tiempo de muestreo</b>            | 0,4 segundos     |

- Las mediciones por difracción de rayos-X con incidencia rasante se realizaron en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 DISCOVER con Geometría DaVinci bajo las siguientes condiciones:

|                                   |         |
|-----------------------------------|---------|
| <b>Voltaje</b>                    | 40 (kV) |
| <b>Corriente</b>                  | 40 (mA) |
| <b>Rendija de Divergencia</b>     | 0,6 mm  |
| <b>Rendijas Soller Primario</b>   | 2,5°    |
| <b>Rendijas Soller Secundario</b> | 0,2°    |

## 4.2 Fluorescencia de rayos X por longitud de onda dispersiva (WDXRF)

Una aplicación de los rayos X que no es muy conocida pero si utilizada a nivel industrial e investigación en general es la Fluorescencia de rayos X, debido a sus múltiples aplicaciones que con el tiempo han ido implementándose en todos los ámbitos; industrial, comercial e investigación. Fue originalmente usada para analizar muestras de geología, minería, joyería, criminología y se vio desarrollada con avances en la computación y tecnología. Encontró su lugar en variados laboratorios analíticos, debido a sus ventajas como técnica frente a otras, siendo:

- Una técnica no destructiva dado que la muestra analizada permanece inalterada durante el análisis.
- Se obtiene un análisis inmediato, multi elemental y aplicado a cualquier tipo de muestra.
- Para el análisis cualitativo no es necesario un proceso de preparación de muestras ni el calibrado con patrones.
- Al ser no destructivo, es aplicable para el análisis cualitativo de objetos de valor como son los bienes de interés cultural.
- Permite un amplio y rápido barrido del objeto que permite detectar heterogeneidades del material constituyente y zonas de composición homogénea.
- Bajo costo asociado con la rapidez en la adquisición del espectro y resultados.

La fluorescencia de rayos X (XRF) puede ser adaptada al tipo de análisis mediante la adecuada elección de sus componentes tales como: la fuente de excitación, colimador, detector y accesorios como una cámara de vacío. Sin embargo el equipo con el que se cuenta a pesar de sus grandes ventajas como técnica para el análisis analítico, se requiere instrumentación y caracterización para obtener resultados asertivos dependiendo de la matriz que se esté analizando o la aplicación que se le vaya a dar. Es un equipo que se encuentra en modo genérico debido a la gran variedad de aplicaciones que se le puede otorgar a esta técnica, de tal forma que el usuario le de el uso requerido y no se limite su utilidad. El hecho de instrumentar para la consolidación de una técnica permite hacer un análisis cualitativo y cuantitativo basado en estándares [4].

El Análisis de XRF una de las mejores técnicas analíticas para realizar análisis elementales en cualquier tipo de muestras, independientemente de que se deban analizar líquidos, sólidos o polvos sueltos. XRF combina una exactitud y una precisión superiores con una preparación de muestras rápida y sencilla para el análisis de elementos, que incluyen desde el berilio (Be) hasta el uranio (U) y en una gama de concentración desde el 100% hasta el subnivel de ppm. La fluorescencia de rayos X de dispersión por longitud de onda (WDXRF)

es la mejor opción para aplicaciones especializadas en control de calidad y procesos con requisitos de facilidad de uso y tamaño compacto. Ofrece flexibilidad analítica para tareas de investigación y supervisión.

En los espectrómetros de longitud de onda dispersiva de rayos X, la muestra es iluminada por los rayos X, pero los fotones emiten muestras que se difractan mediante el uso de un cristal. El patrón de dispersión indica la longitud de onda de la radiación emitida, por lo que los científicos pueden utilizar esta longitud de onda para identificar el elemento (Lo cual es precisamente lo que se realizó en el presente trabajo para verificar la presencia de vanadio en el sistema de estudio) [5].

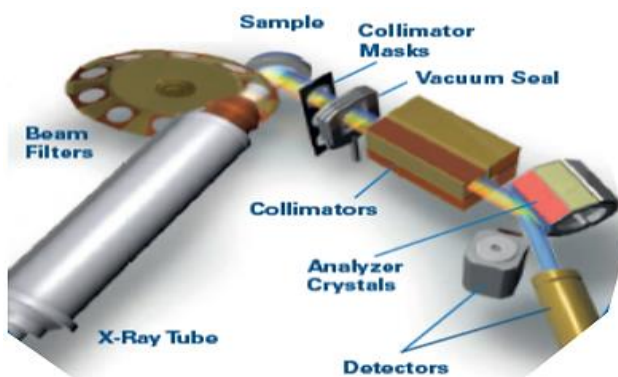


Figura 4.3. Esquema del espectrofotómetro de WDXRF [6].

WDXRF es la más antigua de la tecnología de la energía dispersiva de rayos X (EDXRF), pero la tecnología sigue siendo el estándar de referencia para muchas aplicaciones [7]. El equipo de WDXRF para análisis elemental contiene los elementos que aparecen en la figura 4.3. En ella se puede observar la funcionalidad de cada uno de ellos, estos elementos y sus características son [6],

- Un Tubo de rayos X: La cual excita la radiación de fluorescencia para elementos presentes en la muestra.
- Un filtro de haz primario: Mejora la relación de pico de la radiación generada por el tubo de rayos X.
- Mascaras del colimador: Analiza los diferentes tamaños de muestra, recortando la radiación desde el borde de la taza de la muestra.

- Sello automático de vacío: Separa la cámara de muestras y goniómetro.
- Colimadores: Resolución y sensibilidad del colimador el cual forma un haz paralelo.
- Cristales del analizador: Separa la radiación de fluorescencia específica del material.
- Detectores: Detecta la radiación de fluorescencia específica del elemento.

Las medidas de WDXRF para las muestras estudiadas en el presente trabajo se realizaron en el laboratorio de rayos X, laboratorio 104, Piedecuesta Santander de la Universidad Industrial de Santander con las siguientes características.

- Los análisis cuantitativos se realizaron mediante el método QUANT-EXPRESS (Parámetros Fundamentales) en el rango de sodio (Na) a Uranio (U), en un espectrómetro secuencial de Fluorescencia de rayos-X de longitud de onda dispersiva de 4KW marca BRUKER modelo S8 TIGER.
- Tipo de detector: Centelleo (elementos pesados) y Flujo (elementos livianos).
- Fuente de rayos-X: Tubo de Rodio (Rh).
- Goniómetro: De alta precisión para ángulos theta y 2 theta.

### 4.3 Espectroscopia de ultravioleta visible (UV-Vis)

La espectroscopia de UV-Vis utiliza la radiación del espectro electromagnético, cuya longitud de onda está comprendida entre 100 y 800 nm. Y su efecto sobre la materia es producir transiciones electrónicas entre los orbitales atómicos y/o moleculares de la sustancia. En algunos casos, los efectos y la detección pueden llegar al IR cercano (800 – 900 nm). En la espectroscopia de UV-Vis, una especie química (en general una molécula, aunque puede tratarse de una especie monoatómica, un ion o un complejo) absorbe UV-Vis, y la energía adquirida por el sistema causa la transición de un electrón de un estado basal o fundamental (EF) a uno excitado (EE). La energía de la transición está relacionada con la longitud de onda de la radiación a través de la ecuación de Planck. Un gráfico o representación de la respuesta del sistema en función de la longitud de onda o frecuencia se denomina espectro. En general, en los espectros UV-Vis, se observa una señal debida a cada transición electrónica del EF al EE. Los átomos dan líneas agudas, mientras

que las moléculas poliatómicas dan señales en forma de bandas puesto que la absorción de luz involucra también energía suficiente para causar cambios en energía vibracional y rotacional de cada uno de sus estados electrónicos en el EE, tal como ocurre cuando se irradia al EF con luz infrarroja. En este caso, se originan líneas de absorción de diferentes intensidades que no se resuelven, con la aparición de un continuo o banda. Para una sustancia determinada, la longitud de onda a la cual se produce el máximo de absorbancia en el espectro se conoce como  $\lambda_{\text{máx}}$ .

La señal espectral permite, por un lado, identificar algunos grupos funcionales presentes en las moléculas y, por el otro, estimar la concentración de una sustancia. La espectrometría es la técnica espectroscópica usada para evaluar la concentración de una especie y utiliza un instrumento llamado espectrómetro. En el caso de la espectrometría que utiliza fotones (UV-Vis, IR), se suele hablar de espectrofotometría. Para la medición de la intensidad de absorción se usan espectrofotómetros en los cuales se puede medir la absorbancia o la transmitancia [8].

El energía (E) de la luz se puede expresar de la siguiente manera,

$$E = \frac{ch}{\lambda} \quad (50)$$

Donde  $c$  es la velocidad de la luz,  $h$  es la constante de Planck, y  $\lambda$  la longitud de onda.

Cuando se irradia luz sobre una sustancia, la luz de unas determinadas longitudes de onda es absorbida según la estructura molecular de esa sustancia. Esto sucede como resultado del hecho de que los electrones que se encuentran en el estado fundamental de una molécula absorben la energía de la luz y se produce la transición a un estado de excitación. La cantidad de absorción varía según la longitud de onda y el espectro de absorción (la curva que mide la absorción cuando se irradia luz monocromática en una sustancia con longitudes de onda variable) se vuelve exclusiva para esa sustancia. El análisis de sustancias basándose en este principio se denomina absorciometría y este método permite ① la identificación, ② el análisis cuantitativo y ③ el análisis del estado de los electrones. Asimismo, la molécula excitada pierde energía debido al calor y a la colisión con otras moléculas y vuelve a su estado de origen fundamental. Este proceso se denomina “transición sin radiación”.

Además, la molécula puede emitir la energía absorbida de la luz como luz cuando vuelve a su estado fundamental. En este trabajo se utilizó una esfera integradora tal como se ilustra en la figura 4.4. En esta son posible realizar mediciones de reflectancia difusa y especular mediante la combinación de la esfera de integración de ángulos de incidencia  $0^\circ/8^\circ$  con la función de intercambio S/Rd del espectrofotómetro.

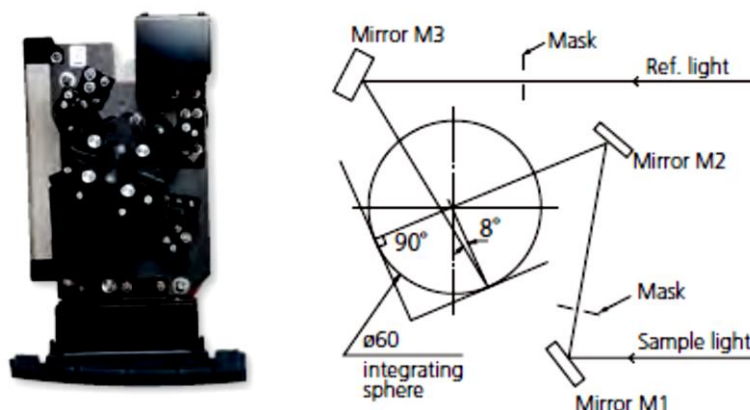


Figura 4.4. Esfera integradora [13].

El tamaño del haz de luz para mediciones de reflectancia puede ser cambiado, lo que permite la medición de reflectancia de micro muestras (dimensiones mínimas del haz luminoso de aproximadamente 2 x 3 mm).

Las medidas de espectroscopia de UV-Vis 2600 marca Shimadzu para las muestras estudiadas en el presente trabajo se realizaron en el laboratorio de investigación de Física, de la Universidad del Norte con las siguientes características [10].

|  |  |
|--|--|
| <b>Fuente de luz</b>                         | 50 W lámpara halógena, lámpara de deuterio.        |
| <b>Monocromador</b>                          | Monocromador Czerny-Turner                         |
| <b>Detector</b>                              | Fotomultiplicador R-928                            |
| <b>Compartimento de muestras</b>             | Dimensiones interiores: 150 an x 260 p x 140 al mm |
| <b>Peso</b>                                  | 23 kg  |
| <b>Temperatura operativa</b>                 | 15 °C a 35 °C                                      |
| <b>Humedad operativa</b>                     | 30 % a 80 % (Sin condensación, máx. 70 % a 30 °C   |
| <b>Suministro de energía</b>                 | CA 100 V a CA 240 V, 50/60 Hz                      |
| <b>Consumo de energía</b>                    | 170 VA   |
| <b>Rango de lectura <math>\lambda</math></b> | 300 nm – 800 nm                                    |



## Referencias

---

- [1] José Montero Amenedo, Óxido de estaño dopado con antimonio y otros materiales relacionados con la conversión y ahorro de energía, Tesis Doctoral, universidad complutense de madrid, madrid 2013. Pag: 51 – 61.
- [2] A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape, philips technical review, volumen 20, 1958/59. Pag 220 - 224.
- [3] Cristian Adolfo Solano Mazo, Influencia del itrio en el comportamiento térmico y eléctrico de los compuestos  $Gd_{2-x}Y_xFe_{17}$  ( $x = 0; 0.6; 1.0$ ), trabajo de grado-pregrado, Barranquilla, Universidad del Atlántico. 2011. Pag 69 -71.
- [4] Alfredo Lombardo Alcántara, Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma de Querétaro, Junio 2012.
- [5] <https://www.bruker.com/es/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-fluorescence.html>.
- [6] <https://www.bruker.com/es/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-fluorescence/s8-tiger/overview.html>.
- [7] <http://bueno-saber.com/aficiones-juegos-y-juguetes/ciencia-y-turaleza/instrumentos-de-luorescencia-de-rayos-x.php>.
- [8] <http://www.bvsde.paho.org/texcom/cd045364/MCEcap3.pdf>.
- [9] Fundamentos de la espectroscopia UV-visible moderna, Copyright Agilent Technologies 2000.
- [10] Espectrofotómetro ultravioleta visible Shimadzu UV-2600/2700 manual de instrucciones.
- [11] Martha Eloísa Aparicio Ceja y Gregorio Guadalupe, Carbajal Arizaga, mundo nano, artículos, Vol. 3, No. 2, julio-diciembre, 2010, [www.mundonano.unam.mx](http://www.mundonano.unam.mx).
- [12] Magaly Ramírez Como, tesis ingeniero en física aplicada, universidad tecnológica de la mixteca, Huajuapán de león, Oaxaca, mayo 2015.
- [13] Manual UV-VIS Spectrophotometers, UV – 2600/2700.

# CAPITULO 5

---

## Resultados y discusión

|   |    |
|---|----|
| 5.1 Análisis estructural de películas delgadas del sistema $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$ ..... | 60 |
| 5.2 Análisis óptico de películas delgadas del sistema $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$ .....      | 62 |
| Referencias .....   | 73 |

## CAPÍTULO 5

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se analizan los resultados obtenidos a través de la caracterización estructural y óptica de las películas delgadas del sistema ( $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$ ). La caracterización estructural fue desarrollada mediante difracción de rayos X (DRX) complementadas por medidas de fluorescencia de Rayos X para verificar la presencia de los elementos involucrados y sus concentraciones. Las propiedades ópticas se analizaron a través del uso de la espectrofotometría UV-visible, obteniéndose las constantes ópticas con las que se calculan otras variables ópticas importantes para la investigación de materiales ópticos, como el estudio del índice de refracción que es de vital importancia para la fabricación de películas transparentes de alto índice de refracción esencial para el desarrollo de muchas aplicaciones fotónicas como por ejemplo ventanas inteligentes [13].

#### 5.1 Análisis estructural de películas delgadas del sistema $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$ .

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) obtenidos con la geometría de haz rasante de las tres muestras en películas delgadas sintetizadas y crecidas por sol-gel, se muestran en la figura 5.1. Los resultados de estos difractogramas muestran un pico para el compuesto  $\text{TiO-Zn}$ , ubicado en la posición angular  $\theta$ - $2\theta$  de  $43.38^\circ$  Figura 5.1 a), con una mediana intensidad y ancho, que indica un cierto índice de cristalinidad y orientación preferencial, pero con características de estructura amorfa. Este pico aparece en las otras dos películas que contienen impurezas de vanadio y al ser comparados con la base de datos PDF – 2 del International Centre for Diffraction Data (ICDD) y la plataforma de Materials Project [4], su posición angular indica que está asociado a la fase cristalina del monóxido de titanio ( $\text{TiO}$ ) en estructura cristalográfica rock-salt, orientado en el plano (200). Trabajos previos sobre DRX de la fase cristalina de  $\text{TiO}$  han sido reportados en la literatura para temperaturas de calcinamiento cercanas a  $400^\circ\text{C}$ , para diferentes condiciones y síntesis, donde el pico de mayor intensidad en estos patrones de rayos X del  $\text{TiO}$  se observa en un ángulo  $\theta$ - $2\theta$  de

42.13° y plano (200) para un sistema cúbico correspondiente al grupo  $m\bar{3}m$  [1-3], la pequeña diferencia en la posición del pico puede atribuirse a la influencia de las micro-tensiones que se producen entre la película y el sustrato de vidrio. De acuerdo a la base de datos el Zn se encuentra en la posición angular 43.409° con plano (0 1 -1 1) con estructura hexagonal y grupo espacial 6/mmm. Este valor se encuentra muy cercano al del monóxido de titanio, por lo que este pico se solapa con el del monóxido de titanio y no se resuelve porque además se encuentra en una pequeña proporción aleatoriamente distribuido en el compuesto. En el caso de las muestras que contienen impurezas de vanadio la fase que sugiere por comparación con la base de datos corresponde a una estructura de  $\text{NaVO}_3$  (metavanadato de sodio) presentando un pico con plano (5 3 -1) cercano a  $2\theta$  de 50.39° con sistema monoclinico de grupo 2/m.

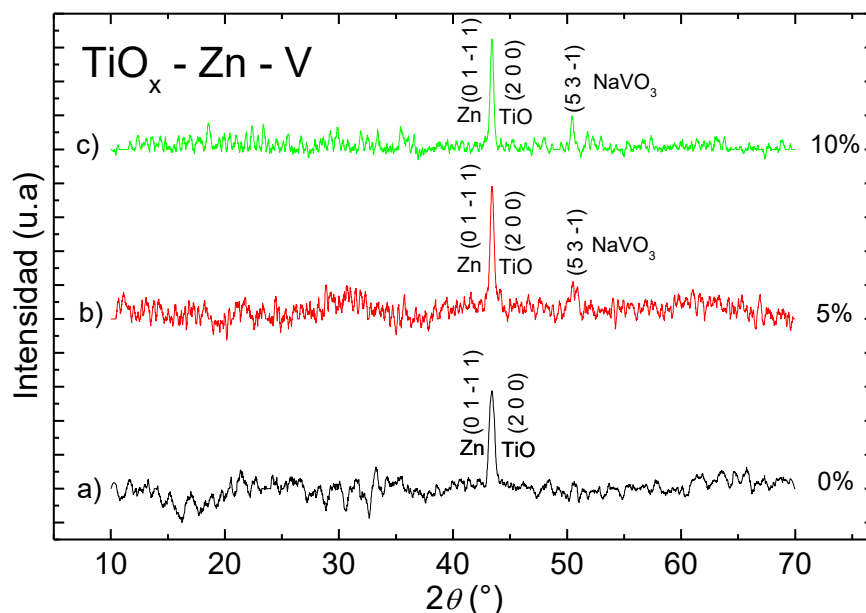
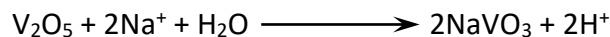


Figura 5.1. Difractogramas del sistema  $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$ , para  $\beta = 0\%$ , 5% y 10% en porcentaje molar.

Se observa además que este pico es de baja intensidad por ser un compuesto con un mediano índice de amorficidad y baja concentración (5% y 10%) de acuerdo a la tabla 1. La formación de  $\text{NaVO}_3$  obtenida por DRX se debe a la interacción que produce el ión vanadato por fuerzas electrostáticas con los iones sodio que se encuentran en el vidrio. Este proceso consiste en la posible descomposición del óxido de vanadio ( $\text{V}^{4+}$ ) al anión vanadato, los

iones sodios pueden hacer un intercambio con los iones  $H^+$  del medio y conducir a la formación de  $NaVO_3$  tal como se presenta en la siguiente reacción:



Esto confirma la propuesta de la formación de  $V_2O_5$  en la reacción química discutida en el capítulo 3 en la sección 3.2.

La afirmación anterior se valida con las medidas de análisis semicuantitativos desarrolladas por fluorescencia de rayos X de longitud de onda dispersiva los resultados de estas medidas se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Elementos detectados en el sistema  $TiO_x$ -Zn-V por fluorescencia.

| Elemento | TiO-Zn 0% | TiO-Zn-V 5% | TiO-Zn-V 10% |
|----------|-----------|-------------|--------------|
| Ti       | 48.12     | 41.43       | 28.54        |
| Zn       | 5.05      | 5.12        | 7.68         |
| V        | 0         | 6.58        | 16.83        |

En la tabla 2 se observa claramente la presencia del vanadio, lo que indica que el vanadio hace parte de este sistema con una proporción coherente con las concentraciones adicionadas en la síntesis. Por lo tanto, la tabla 2 muestra los porcentajes de los elementos principales del compuesto demostrando las componentes y estructuras obtenidas mediante la síntesis y crecimiento de este compuesto.

## 5.2 Análisis óptico de películas delgadas del sistema $TiO_x$ -Zn-V.

Para el estudio óptico de las tres muestras crecidas en películas delgadas del sistema  $TiO_x$ -Zn con diferentes concentraciones de vanadio, se tomaron espectros de transmitancia en función de la longitud de onda incidente, en el rango entre 300 nm y 800 nm mostrando transmitancias entre 80% y 90% tal como se observa en la figura 5.2, donde se nota una alta transparencia en estos cubrimientos. En estos espectros se ve que al introducir pequeñas concentraciones de vanadio al sistema  $TiO_x$ -Zn se produce una disminución en la transmitancia lo que sugiere que este elemento actúa como un centro absorbente de la luz en el rango ultravioleta- visible. En concreto, se observa una alta absorción en el rango de

longitudes de ondas menores a 390 nm y una absorción media entre 390 nm hasta 800 nm como ha sido observada por otros autores como por ejemplo M. Zribi et. al. [3] quienes en su trabajo presentaron espectros de transmitancia por debajo del 20%, en películas delgadas de TiO depositadas sobre vidrio, para diferentes temperaturas de calcinamientos, mientras que para otro investigador, la transmitancia obtenida en películas delgadas de  $\text{TiO}_{1.7}$  depositadas sobre vidrio son cercanas a las obtenidas en el presente trabajo ( $70\% < T < 80\%$ ) [5]. Resultados similares obtuvo A. Arunachalam et. al. [6] con transmitancias cercanas al 70%. Esto indica que la técnica usada en el presente trabajo puede ser útil en el desempeño de dispositivos que requieran de cubrimiento delgado con una alta transparencia.

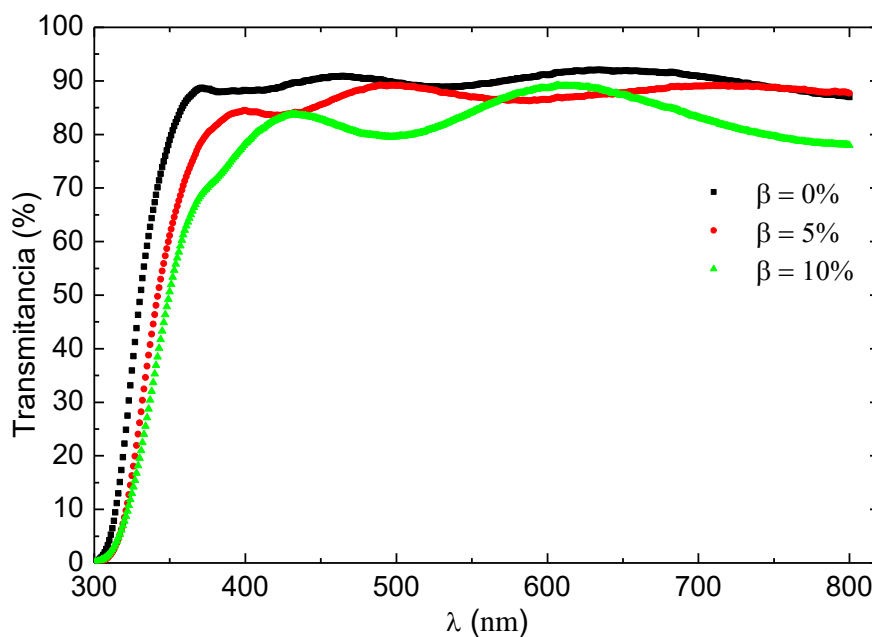


Figura 5.2. Distribución espectral de transmitancia de películas delgadas de  $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$  para  $\beta = 0\%$ ,  $5\%$  y  $10\%$ .

De los espectros de transmitancia se pudo obtener a través de la ecuación (12) del capítulo 1 el coeficiente de absorción, teniendo en cuenta el espesor promedio de las películas de 218 nm medido a través de un perfilómetro de marca Veeco modelo Dektak 150, la curva del coeficiente de absorción  $\alpha$  como función de la energía del fotón se presenta en la figura 5.3

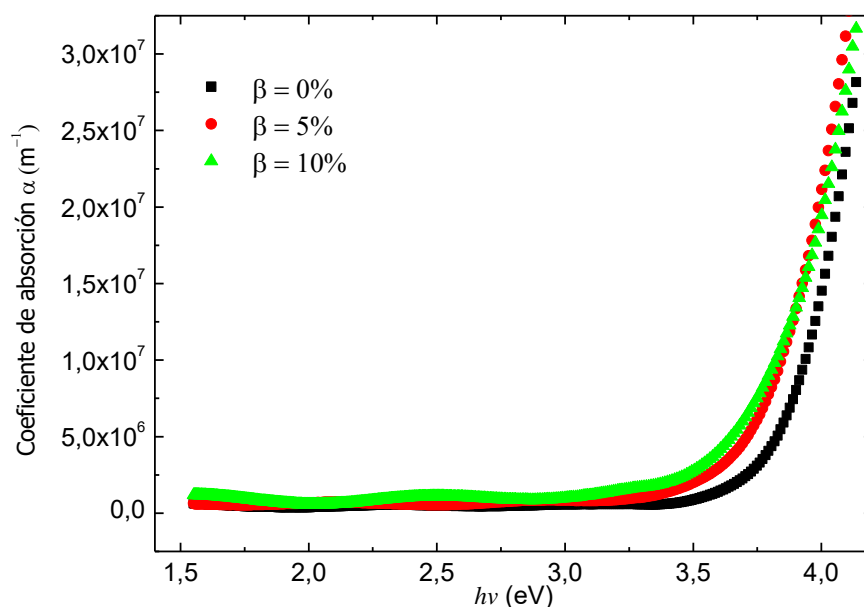


Figura 5.3. Coeficiente de absorción  $\alpha$  vs la energía del fotón  $h\nu$  del sistema de películas delgadas de  $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$  para  $\beta = 0\%$ ,  $5\%$  y  $10\%$ .

Se observa a longitud de ondas menores a 390 nm ( $h\nu > 3.5$  eV) una fuerte absorción y a longitudes de onda superior a 390 nm ( $h\nu < 3.5$  eV) una absorción débil, esto fue reflejado en medidas de transmitancia como función de longitud de onda mostrado en la figura 5.2.

Con la aplicación del modelo Tauc discutido en el capítulo 1, se analizó la influencia en el ancho de banda prohibida del sistema  $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$  para concentraciones wt% de  $\beta = 0\%$ ,  $5\%$  y  $10\%$  de vanadio. La figura 5.4 muestra las curvas de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vs  $h\nu$  para las tres muestras y en la extrapolación lineal a la absorción cero con el eje de la energía del fotón se encuentran los valores de ancho de banda correspondientes a las concentraciones de vanadio  $x = 0\%$ ,  $5\%$  y  $10\%$ , los cuales son respectivamente 3.50 eV, 3.34 eV y 3.19 eV, también reportados en la tabla 3. Estos valores del ancho de banda prohibida para las tres películas delgadas están de acuerdo con los reportados en la literatura para  $\text{TiO}$  (2.90 eV),  $\text{TiO}_2\text{:Zn}$  (3.85 eV) y  $\text{TiO}_2$  (3.69 eV) [3,6-10]. Este resultado sugiere que la reducción en el ancho de banda prohibida se atribuye a la presencia de vanadio, pero también a posibles vacancias de oxígeno en el sistema  $\text{TiO}_x\text{-Zn}$  con esta impureza como ha sido determinado en trabajos previos [6]. Se puede notar de la figura 5.4 que el sistema presenta el comportamiento de

un semiconductor con portadores de carga negativos, es decir, se comporta como un semiconductor tipo n, en este sentido pueden aparecer en el sistema  $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$  impurezas ionizadas que aportan en la variación de la banda de energía, teniendo en cuenta que la banda de electrones en la banda de conducción es aproximadamente igual a la concentración de impurezas.

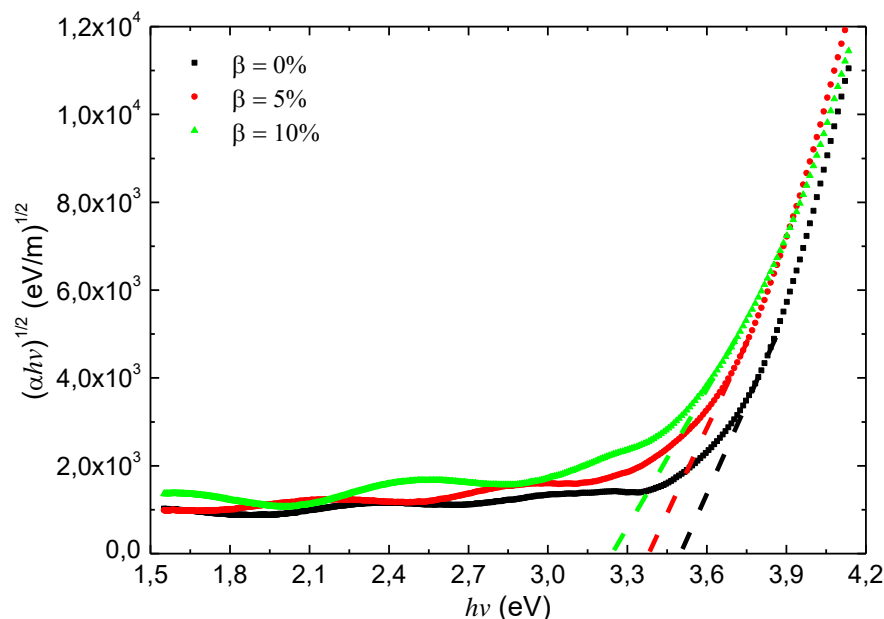


Figura 5.4. Variación de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vs  $h\nu$  de películas delgadas del sistema  $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$  para  $\beta = 0\%$ ,  $5\%$  y  $10\%$ .

Es en este caso es donde las vacancias de oxígeno juegan un papel predominante en la variación de la banda prohibida ocasionando estados localizados ionizados donde las vacancias de oxígeno son formalmente compensadas por la adopción del estado de oxidación por un número equivalente de átomos de titanio por lo que los iones de titanio actúan como donador de electrones. Por lo tanto, parcialmente se concluye que el vanadio es un potencial candidato para hacer ingeniería del ancho de banda prohibido del monóxido de titanio no estequiométrico e influye en una disminución de la transmitancia de la luz visible, característica importante en el estudio de materiales electrocrómicos.

A través del cálculo del coeficiente de absorción representado en la figura 5.3 se determinó haciendo uso de la ecuación (5) del capítulo 1 la constante de atenuación  $k$ , esta se muestra



en la figura 5.5 a) para un rango de longitud de onda entre 300 nm – 350 nm con un alto valor de la constante de atenuación, lo que significa que el haz de luz en este rango de longitud de onda es rápidamente absorbida. Por otro lado, se observan valores pequeños en el rango de longitud de onda comprendido entre 351 nm – 800 nm, lo que indica que el sistema  $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$  presenta alta transparencia en este rango, lo cual está de acuerdo a lo reportado por E.M. Assim para películas delgadas  $\text{TiO}$  [11] y con los espectros de transmitancia obtenidos y presentados en la figura 5.2.

Por otro lado, es importante tener en cuenta valores y comportamiento de la constante de atenuación dado que el índice de refracción presenta cierta dependencia de esta constante, haciendo uso de la ecuación (6) del capítulo 1 y el coeficiente de absorción calculado y presentado en la figura 5.3 se obtuvo la curva de la constante de atenuación  $k$  como función de la energía del fotón mostrado en la figura 5.5.b) para las tres muestras.

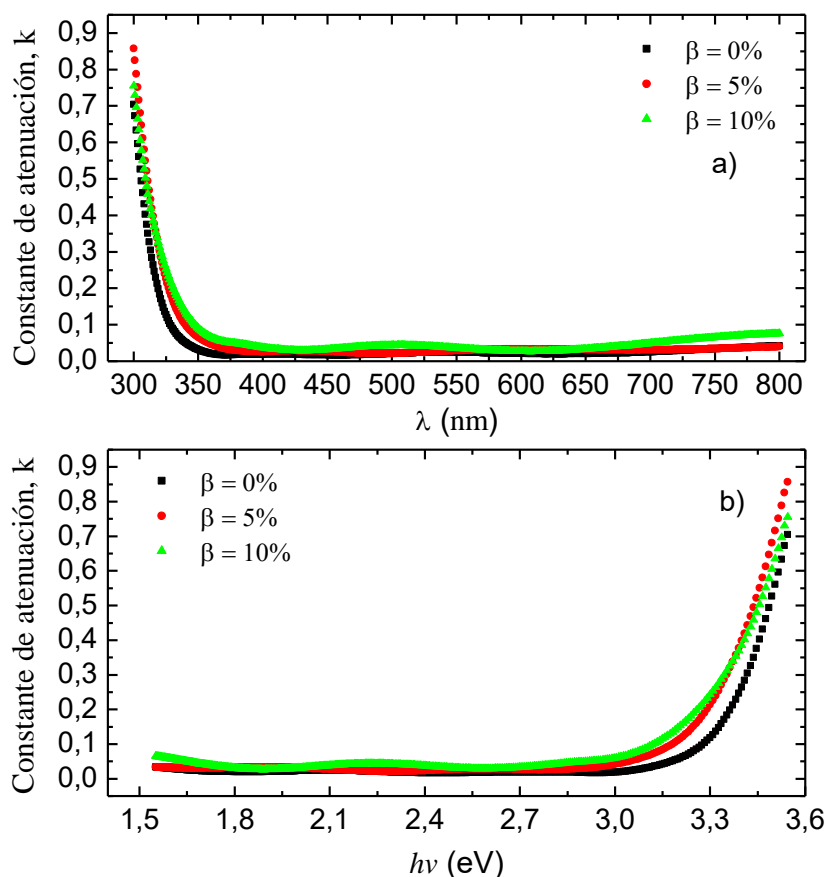


Figura 5.5. Variación de a)  $K$  vs  $\lambda$  y b)  $K$  vs  $h\nu$  de películas delgadas del sistema  $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$  para  $x = 0\%, 5\%$  y  $10\%$ .

El aumento notorio cercano al borde de banda prohibida y el pequeño corrimiento de las curvas en esta zona hacia longitudes de ondas menores, es una señal de la variación de la banda prohibida debido al incremento del contenido de vanadio en el sistema [12].

Utilizando las medidas de transmitancia del sustrato medidos por espectroscopia de ultravioleta visible se determinó por medio de la ecuación (5) del capítulo 1 el índice de refracción del sustrato, con éste valor y medidas de reflexión y el cálculo de la constante de atenuación reportadas en la figura 5.5 fueron utilizados para determinar el índice de refracción de la película delgada del sistema  $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$  con la ecuación (3) del capítulo 1. Como resultado se obtuvo una curva que se muestra en la figura 5.6 a).

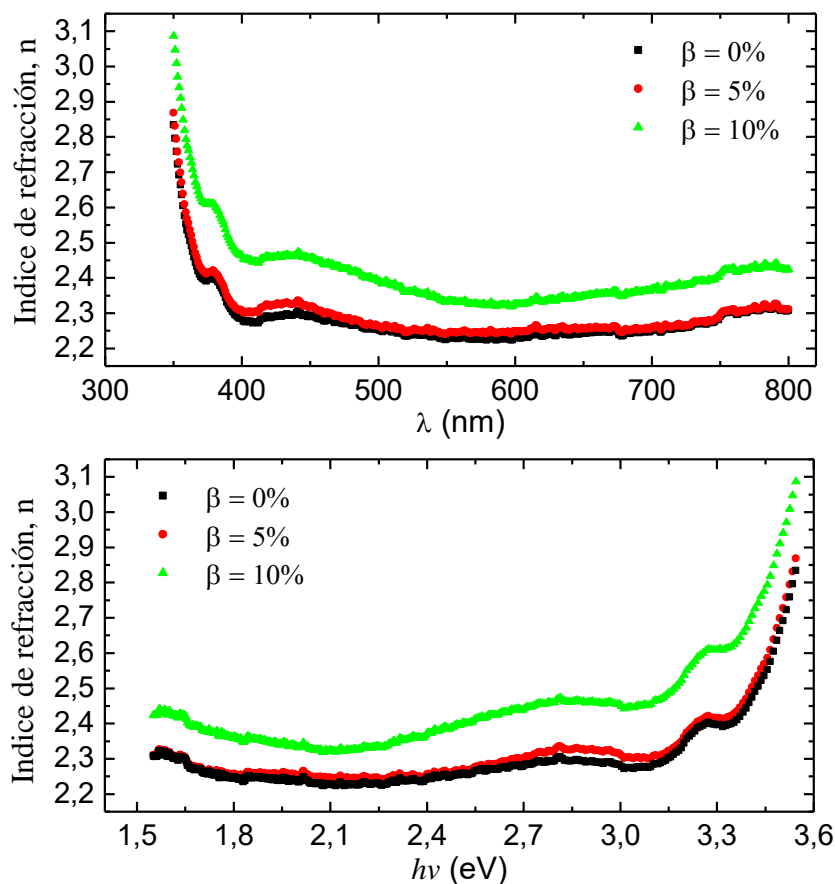


Figura 5.6. Variación de a)  $n$  vs  $\lambda$  y b)  $n$  vs  $h\nu$  de películas delgadas del sistema  $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$  para  $\beta = 0\%$ , 5% y 10%.

En esta curva, para la muestra sin impurezas ( $\text{TiO}_x\text{-Zn}$ ), se observa una caída abrupta del índice de refracción en el intervalo 350 nm - 400 nm de longitud de onda, manteniendo un

valor promedio estable para las longitudes de onda por arriba de 400 nm. Similar ocurre en el caso donde se adicionan las impurezas de vanadio ( $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$ ) pero en este caso aparece un ligero incremento en el índice de refracción para el rango 450 nm – 500 nm de longitud de onda, por lo que se atribuye este corrimiento a la influencia del vanadio, lo que nos indica que las impurezas de vanadio oscurecen el material a longitudes de onda más largas, este comportamiento se presenta debido a que el índice de refracción es una propiedad fundamental que está estrechamente relacionado con la polarizabilidad electrónica de iones y del campo local en el interior del material [13]. De esto podemos analizar que la dispersión del índice de refracción por debajo del borde de absorción entre bandas corresponde al espectro de excitación electrónica fundamental, por lo que la dispersión del índice de refracción del sistema investigado puede ser analizado en términos del modelo de un oscilador simple propuesto por Wemple-DiDomenico (WDD) [14].

Es posible presentar un ajuste a través del modelo propuesto por Wemple y DiDomenico (WDD) para determinar la energía del oscilador simple ( $E_0$ ) (la cual está asociada con la energía mecánica del sistema, esta energía sólo tiene consideraciones mecánicas en el sistema) y la energía de dispersión ( $E_d$ ) (esta energía se presenta cuando dos osciladores cuánticos, cargados eléctricamente, que se aproximan, que en este sentido dos átomos se comportan como tal, interaccionan de forma que acoplan sus movimientos, originando como consecuencia una disminución en la energía total del sistema, es decir, una situación más estable que cuando dichos átomos están separados) [20]. Es posible estimar estas constantes a través del comportamiento que muestra la gráfica de  $(n^2 - 1)^{-1}$  vs  $(h\nu)^2$  mostrados en la figura 5.7 el cual produce una línea de manera normal que tiene como pendiente  $(E_0 E_d)^{-1}$  y el intercepto con el eje vertical  $(E_0/E_d)$ , los valores de los parámetros  $E_0$  y  $E_d$  se resumen en la tabla 3, los valores obtenidos se encuentran en el mismo orden que los reportadas por otros autores ( $E_0 = 6.64$  eV y  $E_d = 24.69$ ) E.M. Assim [5, 11] reportados en la tabla 3. Se observa adicionalmente una variación en los valores de estas constantes  $E_0$  y  $E_d$  con la incorporación del vanadio en el sistema. Al

aumentar la concentración de vanadio y disminuir titanio, estas constantes decrecen tal como se ilustran en la figura 5.7 y tabla 3. Esto indica en términos de la constante de dispersión ( $E_d$ ) que la energía de dispersión tiene un efecto en la intensidad del oscilador para la transición de pares entre bandas [13 -15]. Este valor de energía se asocia con el grado de desorden estructural que puede haber en un compuesto, en este caso representaría el índice de amorficidad que contienen las películas delgadas y los cálculos se pueden obtener de la ecuación (51). Las comparaciones entre parámetros de dispersión de varios semiconductores amorfos y de las películas delgadas de  $\text{TiO}_x$  muestra que  $E_d$  decrece por un aumento en el índice de amorficidad presente en las muestras. Este hecho, demuestra un decrecimiento en la intensidad de transiciones inter-banda en las películas delgadas estudiadas [21].

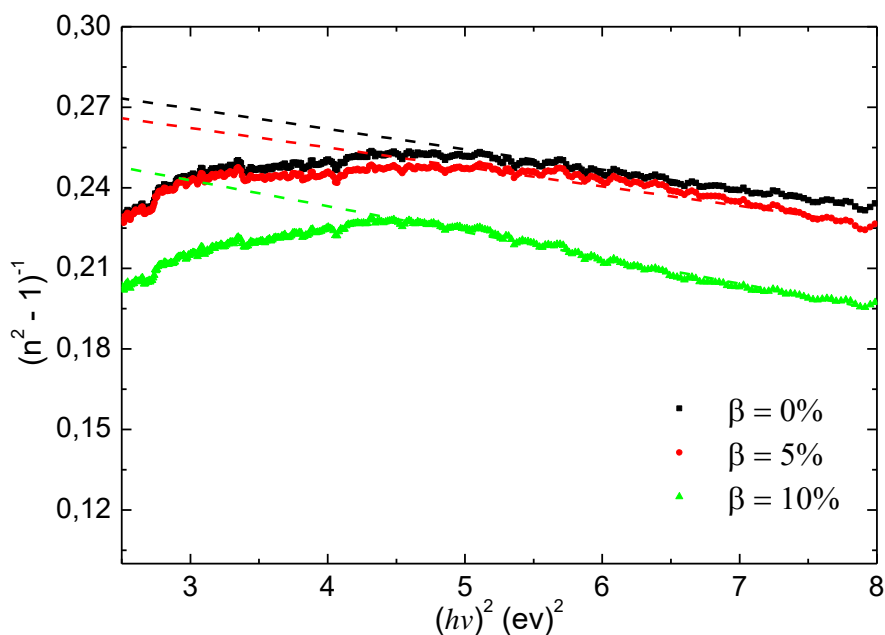


Figura 5.7. Gráfica de  $(n^2 - 1)^{-1}$  vs  $(hv)^2$  para películas delgadas de  $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$  para  $\beta = 0\%$ ,  $5\%$  y  $10\%$ .

Por medio de estos parámetros de dispersión, se considera  $E_d$  (como ya se mencionó anteriormente) un parámetro que tiene relación muy estrecha con la distribución de carga dentro de la celda unidad y por tanto con el enlace químico dado como;

$$E_d = \beta N_c Z_a N_e \quad (51)$$

Donde  $N_c$  es el número de coordinación del catión vecino más próximo del anión,  $Z_a$  es la valencia química formal del anión,  $N_e$  es el número efectivo de electrones de valencia por anión (usualmente  $N_e = 8$ ) y  $\beta$  tiene esencialmente dos valores, uno es el valor iónico  $\beta_i$  y el otro que para la mayoría de los haluros y óxidos el valor “covalente”  $\beta_c$  [11-15].

Tabla 3. Constantes ópticas del sistema  $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$ .

| $x$ (%) | $E_0$ (eV) | $E_d$ (eV) | $E_g$ (eV) | TiO <sub>1.7</sub> Ref [5] |            |            | TiO Ref [11] |            |            |
|---------|------------|------------|------------|----------------------------|------------|------------|--------------|------------|------------|
|         |            |            |            | $E_0$ (eV)                 | $E_d$ (eV) | $E_g$ (eV) | $E_0$ (eV)   | $E_d$ (eV) | $E_g$ (eV) |
| 0       | 6.949      | 24.810     | 3.500      | 6.64                       | 24.69      | 3.22       | 5.61         | 18.58      | 2.91       |
| 5       | 6.085      | 21.069     | 3.340      |                            |            |            |              |            |            |
| 10      | 5.294      | 19.472     | 3.190      |                            |            |            |              |            |            |

Las constantes ópticas tienen relaciones con las constantes dieléctricas, las cuales pueden ser calculadas con los parámetros ópticos ya obtenidos anteriormente las constantes dieléctrica real ( $\epsilon'$ ) e imaginaria ( $\epsilon''$ ) ofrecen información de las contribuciones de portadores de carga las cuales pueden ser muy útil para la interpretación de las impurezas de vanadio en el sistema  $\text{TiO}_x\text{-Zn}$ , una de las interpretaciones que ofrecen las constantes dieléctricas es la explicación de la respuesta lineal del sistema a radiaciones electromagnéticas incidentes, es decir, las interacciones entre los electrones del sistema con fotones. Para calcular las curvas de las constantes dieléctricas se utilizó la ecuación (26) del capítulo 1, con los valores de la constante de atenuación e índice de refracción ya determinados anteriormente, esta curva es mostrada en la figura 5.8. En ella se observa en general que la parte real de todas las películas delgadas del sistema  $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$  son más altas que en la parte imaginaria. Esta componente real está caracterizada por un fuerte incremento asociado con la transición en la banda de valencia y banda de conducción [16, 17]. Para todas las muestras se evidencia un aumento en la componente real e imaginaria con el incremento en la energía del fotón, como también se observa un aumento con las impurezas de vanadio, esto puede atribuirse a los cambios en el estado de oxidación de agentes de impurezas mediante la interacción con las vacantes de Zinc y Vanadio, lo que ocasionan un desequilibrio de la carga, por lo que aumenta la polarizabilidad del sistema, esto ocurre especialmente en estructuras nanocristalinas [17].

Una de las magnitudes físicas a considerar en este estudio es el comportamiento de la conductividad óptica, esta es una propiedad fundamental del material, en esta aparece una respuesta lineal la cual corresponde a una generalización de la conductividad eléctrica, esta generalmente se considera en el límite estático que puede ser tomada en cuenta para el caso de aisladores, mientras que para la conductividad óptica sigue siendo finito en algunos intervalos de frecuencias. La importancia de analizar la conductividad óptica es porque ésta se está estrechamente relacionada con la función dieléctrica presentada en la figura 5.8.

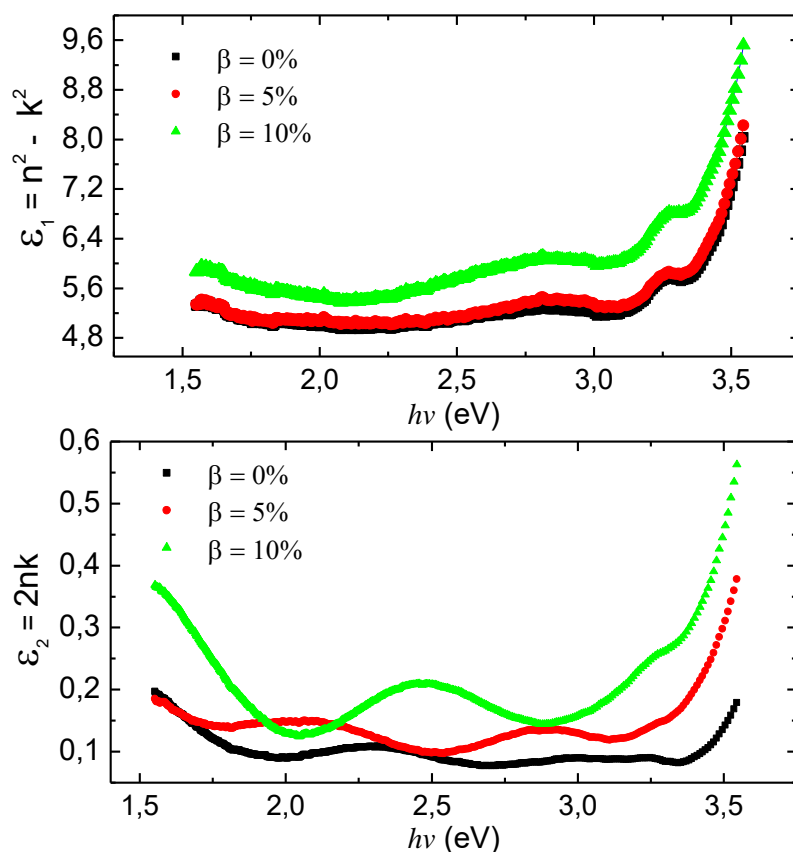


Figura 5.8. Gráfica de  $\epsilon'$  y  $\epsilon''$  como una función de  $h\nu$  para las películas delgadas de  $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$  para  $\beta = 0\%$ ,  $5\%$  y  $10\%$ .

La curva de la conductividad óptica mostrada en la figura 5.9 fue obtenida a través de la ecuación (40) del capítulo 2 junto con el coeficiente de absorción determinado en la figura 5.3, en esta se observa un aumento de la conductividad óptica a altas energías de fotones, esto se debe posiblemente a la alta absorbancia de óxidos de titanio de las películas

delgadas y también puede ser debido a la excitación de los electrones por la energía del fotón [18].

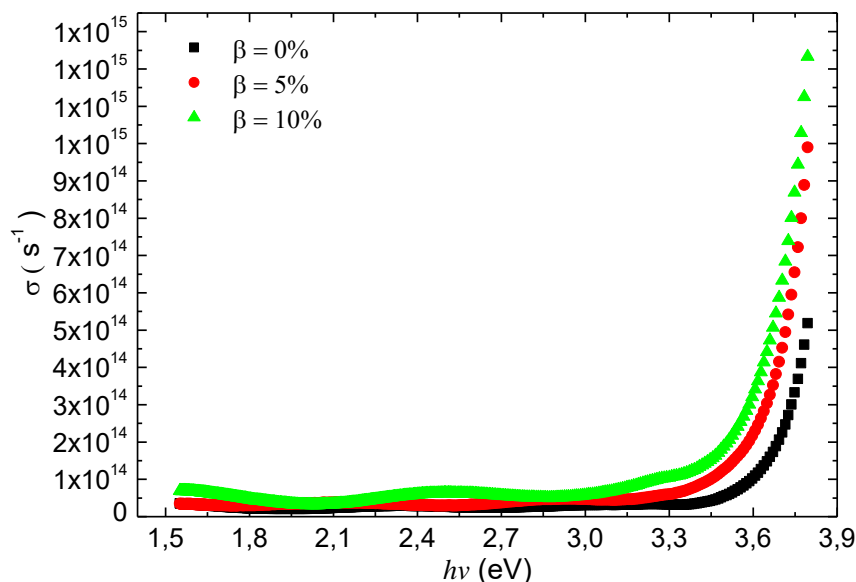


Figura 5.9. Dependencia de la conductividad óptica  $\sigma$  con la energía del fotón  $h\nu$  para películas delgadas de  $TiO_x$ -Zn-V para  $\beta = 0\%$ , 5% y 10%.

La conductividad óptica claramente depende de la frecuencia, como también depende de la conductividad de Drude ( $\sigma_o$ ), esta conductividad es directamente proporcional con la carga del electrón y el número de portadores de carga. Teniendo en cuenta lo anterior y del comportamiento de esta curva en la figura 5.9, vemos que se refleja un aporte de carga que contribuye con el aumento en la conductividad óptica al incrementar la concentración de vanadio en el sistema. Al variar la conductividad óptica para las diferentes muestras con el mismo barrido de frecuencias, se deduce de la ecuación (44), que esta variación se da en la conductividad eléctrica, por lo que se evidencia claramente la participación que presentan las impurezas de vanadio en la mejora de las propiedades eléctricas [19].

## Referencias

- [1] G.S. Chen, C.C. Lee H. Niu, Welson Huang, Robert Jann, T. Schütte, Thin Solid Films 516 (2008) 8473–8478.
- [2] Pardis Simon, Bruno pignon, Baoji Miao, Sevane Coste-Leconte, Yann Leconte, Sylvie Marguet, Pascale Jegou, Brigitte Bouchet-Fabre, Céline Raynaud, and Nathalie Herlin-Boime.
- [3] M. Zribi, M. Kanzari, B. Rezig.
- [4] The Materials Project; <https://materialsproject.org/>.
- [5] E.M. Assim, Journal of Alloys and Compounds 463 (2008) 55–61.
- [6] A. Arunachalam, S. Dhanapandian, C. Manoharan, G. Sivakumar, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 138 (2015) 105–112.
- [7] Anand Kumar Tripathi, Journal of Alloys and Compounds 622 (2015) 37–47.
- [8] Yury V. Kolen'ko, J. Phys. Chem. B 2005, 109, 20303-20309.
- [9] Yin Zhao, Applied Catalysis B: Environmental 79 (2008) 208–215.
- [10] Maqusood Ahamed, Cientific reports 2016.
- [11] E.M. Assim, Journal of Alloys and Compounds 465 (2008) 1–7.
- [12] Nanda Shakti, P.S.Gupta, Applied Physics Research Vol. 2, No. 1, May 2010.
- [13] A.M. Shehap and Dana S.Akil, Int. J. Nanoelectronics and Materials 9 (2016) 17-36.
- [14] E.R. Shaaban, I.S. Yahia; and E.G. El-Metwally, Acta Physica Polonica A, No. 3, Vol. 121 (2012).
- [15] S. H. Wemple and M. DiDomenico, Jr. Physical review B, volumen 3, number 4, 15 february 1971.
- [16] F. Yakuphanoglu, A. Cukurovali, I. Yilmaz, Optical Materials 27 (2005) 1363–1368.
- [17] Swati Singh, P. Dey, J.N. Roy, S.K. Mandal, Journal of Alloys and Compounds 642 (2015) 15–21.
- [18] M.M. Abdel-Aziz, I.S. Yahia, L.A. Wahab, M. Fadel, M.A. Afifi, Applied Surface Science 252 (2006) 8163–8170.



- [19] E.Y.Tsymbal, Physics 927, Section 13: Optical properties of solids, University of Nebraska – Lincoln, <http://unlcms.unl.edu/cas/physics/tsymbal/teaching/SSP-927/index.shtml>.
- [20] Lección 4 – Química Física (Curso 2010-11) [http://www.uco.es/organiza/departamentos/quimica-fisica/quimica-fisica/QuiFis/L4\\_QF\\_10\\_11.pdf](http://www.uco.es/organiza/departamentos/quimica-fisica/quimica-fisica/QuiFis/L4_QF_10_11.pdf).
- [21] Evghenia R. Skordeva, Journal of optoelectronics and advanced materials Vol. 1, No. 1, March 1999, p. 43 – 47.

## CONCLUSIONES

---

En el presente trabajo de investigación se sintetizaron muestras del sistema  $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$  a través del método de sol gel a partir de los precursores de n-butoxido de titanio, bis (2,4 pentanedionato) de vanadio y acetato de zinc dihidratado y disolventes como etanol, propilenglicol, agua destilada y ácido acético se crecieron películas delgadas del sistema  $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$  depositados sobre vidrio por la técnica de recubrimiento por rotación ("Sping Coating"), realizando 20 recubrimientos con una temperatura de pre-calentamiento de  $100\text{ }^\circ\text{C}$  por 10 min en cada recubrimiento y calcinadas a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  fija por 1 hora con una rampa de calentamiento de  $10\text{ }^\circ\text{C/min}$  y enfriamiento de  $20\text{ }^\circ\text{C/min}$  hasta temperatura de  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , obteniéndose una película delgada con grosor medio de 218 nm en todas las muestras. Del análisis de la caracterización estructural y óptica de las películas delgadas desarrolladas arriba, se llega a las siguientes conclusiones:

### 1. Reacciones químicas.

- La formación de  $\text{TiO}_x$  depende de la temperatura de recocido entre  $400\text{ }^\circ\text{C}$  y  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .
- La formación de  $\text{Zn}^{2+}$  aparece como consecuencia de una ruptura en los enlaces del acetato por el medio ácido.
- La formación de metavanadato de sodio ( $\text{NaVO}_3$ ) se forma por intercambio iónico de  $\text{Na}^+$  en el medio con  $\text{H}^+$  en la solución.

### 2. Estructural y de composición

- La difracción de rayos X (DRX) muestra la coexistencia de dos fases, una mayoritaria de  $\text{TiO}_x\text{-Zn}$  y otra minoritaria de  $\text{NaVO}_3$ . Este compuesto presenta una característica estructural policristalina con un mediano índice de amorficidad.
- La fluorescencia de rayos X valida la presencia de los elementos de Ti, Zn y V en las películas.

### 3. Óptica y eléctrica

- La transmitancia en el rango de luz visible (400 - 800 nm) disminuye del 90 % a 83 % con el incremento en la concentración del vanadio a mecanismo de absorción de este elemento en este rango.
- El índice de refracción se incrementa ligeramente con la adición de la impureza de vanadio, lo que está asociado con otro mecanismo de absorción de la impureza.
- La variación en la energía de dispersión  $E_d$ , indica la introducción de un incremento en el grado de desorden en la estructura del sistema  $\text{TiO}_x\text{-Zn}$ , de acuerdo al modelo de Wemple –Di Domenico.
- El aumento de la componente real e imaginaria de las constantes dieléctricas en función de las impurezas de vanadio se atribuye a los cambios en el estado de oxidación de agentes de impurezas mediante la interacción con las vacancias de Zinc y Vanadio.
- El ancho de banda prohibido disminuye con el incremento del vanadio, lo que nos indica que este introduce un desplazamiento en el nivel de Fermi, dado a su comportamiento como impureza donadora. Este resultado sugiere que el vanadio actúa como un elemento para hacer ingeniería del gap en el compuesto  $\text{TiO}_x$ .
- La conductividad óptica aumenta con el contenido en las impurezas de vanadio en el sistema  $\text{TiO}_x\text{-Zn}$ , lo que indica que éste introduce un incremento en la conductividad eléctrica, indicando una mejora en las propiedades eléctricas de las películas delgadas.

### 4. Aplicaciones sugeridas.

Las propiedades semiconductoras de las películas delgadas del sistema  $\text{TiO}_x\text{-Zn-V}$  tienen amplias aplicaciones en la industria para crear dispositivos tales como revestimiento antirreflectante, guías de ondas ópticas, filtros, película electrocrómica y dispositivos microelectrónico.

## Perspectivas a futuro

En un futuro se proyecta realizar algunas modificaciones para introducir mejoras en las propiedades óptica-estructural del sistema  $\text{TiO}_2 - \text{ZnO} - \text{V}_2\text{O}_5$  y para su logro se proponen las siguientes consideraciones:

- Mejorar las condiciones de preparación de la síntesis.
- Depositar el compuesto sintetizado sobre un sustrato cristalino.
- Realizar estudio de propiedades eléctricas y magnéticas.